

**Untersuchungen an molekularen Halogenlasern:
Fluoreszenzspektroskopie, Reaktionskinetik
und Laserexperimente**

**Dissertation der Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität München**

Michael Diegelmann

München 1980

Untersuchungen an molekularen Halogenlasern:
Fluoreszenzspektroskopie, Reaktionskinetik
und Laserexperimente

Dissertation der Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Michael Diegelmann
aus
Frankfurt/Main

München, Freitag, den 13. Juni 1980



1. Gutachter: Prof. K.L. Kompa/Prof. H. Walther

2. Gutachter: Prof. R. Sizmann

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1980

Zusammenfassung

Diese Arbeit berichtet über experimentelle und theoretische Untersuchungen der $D' \longrightarrow A'$ Übergänge zwischen einem ionisch gebundenen oberen Niveau und einem kovalenten unteren Zustand in zweiatomigen Halogenmolekülen. Auf diesen Übergängen war von anderen Autoren bei den homonuklearen Halogenen Lasertätigkeit erzielt worden.

Experimentell wurden Mischungen von Halogendonator-Verbindungen und einem Edelgas durch einen kurzen Impuls hochenergetischer Elektronen angeregt. Die resultierenden Fluoreszenz- und Laseremissionen wurden spektral und zeitlich aufgelöst gemessen. Laserexperimente wurden auch in einer entladungsgepumpten TEA-Laseranordnung durchgeführt.

Von den $D'(^3\pi_{2u}) \longrightarrow A'(^3\pi_{2g})$ -Übergängen in F_2 und Cl_2 sowie von den analogen Übergängen sämtlicher heteronuklearer Halogenmoleküle wurden Fluoreszenzspektren aufgezeichnet. Das F_2^* - und Cl_2^* -Emissionsspektrum war bereits vor dieser Arbeit, jedoch mit geringerer Auflösung, gemessen worden. Die entsprechenden Spektren der Interhalogene mit Ausnahme von ICl waren bis dahin nicht bekannt.

Parallel dazu wurde der Versuch unternommen, die noch unbekannten Wellenlängen der $D' \longrightarrow A'$ Übergänge von Interhalogenmolekülen vorherzusagen. Da spektroskopische Daten der beteiligten Zustände bislang nicht verfügbar sind, wurden die Moleküle mit Hilfe eines semiempirischen Modells beschrieben. Die Potentialkurve des ionisch gebundenen oberen Zustands wurde durch ein vereinfachtes Rittnerpotential unter der Annahme berechnet, daß dieses Niveau adiabatisch in zwei Halogenionen im Grundzustand dissoziiert. Zusammen mit einer Näherung des unteren $A'(^3\pi_2)$ -Potentials durch die bekannten Daten des eng benachbarten $A(^3\pi_1)$ -Zustands konnten daraus die Übergangsenergien ermittelt werden. Gute Übereinstimmung dieser Vorhersagen mit den gemessenen Werten

wurde für alle zweiatomigen Halogene erzielt. Für Jodmonofluorid wurde auf der Basis dieses Modells das gesamte Fluoreszenzspektrum berechnet. Die experimentell gefundene Vibrationsstruktur konnte dabei gut reproduziert werden. Der von einigen anderen Autoren als unteres Laserniveau vorgeschlagene $B(^3\Pi_0^+)$ -Zustand ist diesen Ergebnissen zufolge definitiv an den beobachteten Übergängen nicht beteiligt. Darüberhinaus läßt sich die große Stabilität der oberen Laserniveaus gegenüber einer Stoßdesaktivierung durch Edelgasatome anhand der berechneten Potentialkurven gut erklären.

Des Weiteren wurden die für die Bevölkerung des oberen Laserniveaus von Halogenmolekülen relevanten Prozesse untersucht und deren Kinetik quantitativ studiert. Innerhalb eines die wichtigsten Prozesse in elektronenstrahlangeretzten Edelgas/Halogen-Mischungen erfassenden kinetischen Schemas konnte eine Austauschreaktion eines elektronisch angeregten Halogenatoms mit einem Halogendonatormolekül im Grundzustand als der entscheidende Schritt identifiziert werden. Ein Ratengleichungsmodell zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der verschiedenen atomaren und molekularen Spezies dieses Schemas wurde formuliert und unter vereinfachenden Annahmen geschlossen gelöst. Durch eine numerische Anpassung dieser Lösungen an die gemessenen Zeitverläufe der Halogenfluoreszenzsignale nach impulsförmiger Anregung wurden einige kinetische Parameter der homonuklearen Systeme F_2 , Cl_2 und I_2 ermittelt. Mit der Entleerung des unteren Laserniveaus zusammenhängende Effekte werden anhand des I_2 -Lasers diskutiert.

Ausgehend von den Ergebnissen der oben erwähnten Untersuchungen der ionisch zu kovalenten $D' \longrightarrow A'$ -Übergänge in zweiatomigen Halogenmolekülen wurden Experimente mit dem Ziel unternommen, Lasertätigkeit auf Übergängen dieses Typs in heteronuklearen Halogenen zu erzielen. Die für diese Experimente ausgewählten Moleküle, ClF , BrF und IF , zeigten tatsächlich Lasertätigkeit bei 284 nm, 354 nm bzw. 491 nm, sowohl bei Anregung durch Elektronenstrahl (außer BrF) als

auch durch eine TEA-Entladung. Diese erste Demonstration dreier neuer Lasersysteme hat gezeigt, daß das Konzept des ionisch zu kovalenten $D' \longrightarrow A'$ -Laserübergangs von homonuklearen zweiatomigen Halogenen auch auf Interhalogenmoleküle übertragen werden kann. Die Möglichkeit weiterer Interhalogenlaser wird ebenfalls diskutiert.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die untersuchten Moleküle und faßt die wichtigsten Ergebnisse zusammen:

	F	Cl	Br	I
I	490.8 nm F*, L*	431.3 nm F	385.7 nm F*	342.4 nm F, K, L
Br	354.5 nm F*, L*	314.2 nm F*	292.0 nm F, L	
Cl	284.4 nm F*, L*	257.7 nm (F), K, L		
F	157.6 nm (F), K, L			

F = Fluoreszenzspektrum bekannt

F* = Fluoreszenzspektrum in dieser Arbeit erstmalig aufgenommen

K = Kinetik in dieser Arbeit untersucht

L = Laser bekannt

L* = Laser in dieser Arbeit erstmalig demonstriert

<u>A - Einleitung</u>	1
<u>B - Zusammenfassung bisheriger Untersuchungen an zweiatomigen Halogen-Lasermolekülen</u>	2
B 1 Laserexperimente	2
B 2 Spektroskopie	2
B 3 Kinetik	3
<u>C - Überblick über die Arbeit</u>	6
<u>D - Experimentelle Techniken und Versuchsaufbau</u>	9
D 1 Experimentelle Methoden	9
D 2 Der Versuchsaufbau	12
D 2.1 Überblick	12
D 2.2 Die Elektronenkanone	13
D 2.3 Die Gashandhabung	16
D 2.4 Die Diagnostik und Datenerfassung	17
D 2.5 Die entladungsgepumpte TEA-Laser- anordnung	20
<u>E - Spektroskopie der $D' \rightarrow A'$-Übergänge zwei- atomiger Halogene</u>	22
E 1 Fluoreszenzspektren	22
E 1.1 Fluor	22
E 1.2 Chlor	26
E 1.3 Chlorfluorid	29
E 1.4 Die Präparation der schweren Inter- halogene im angeregten Zustand	34
E 1.5 Jodchlorid	35
E 1.6 Jodfluorid	40
E 1.7 Die Halogenbromide	42

E 2	Ein semiklassisches Molekülmodell	46
E 2.1	Vorbemerkung	46
E 2.2	Modellrechnung	49
E 2.3	Stabilität der oberen Laserniveaus gegen Stoßdesaktivierung	58
E 2.4	Synthese des IF*-Fluoreszenzspektrums	59
<u>F - Kinetik</u>		66
F 1	Theoretische Grundlagen	66
F 1.1	Vorbemerkung	66
F 1.2	Reaktionsschema	70
F 1.3	Ratengleichungsmodell	74
F 2	Experimente zur Kinetik	80
F 2.1	Vorbemerkung	80
F 2.2	Fluor	80
F 2.3	Chlor	85
F 2.4	Jod	89
F 2.5	Interhalogene	91
F 2.6	Relaxation des unteren Laserniveaus am Beispiel des I ₂ -Lasers	93
<u>G - Laserexperimente</u>		96
G 1	ClF-Laser	96
G 2	IF-Laser	101
G 3	BrF-Laser	104
<u>H - Schlußbemerkung</u>		107
<u>Literaturverzeichnis</u>		110

A - Einleitung

Einer der bedeutendsten Fortschritte auf dem Gebiet der Laserentwicklung der letzten Jahre besteht in der Erschließung des UV- und VUV-Bereichs für die direkte Erzeugung kohärenter Strahlung.

Ermöglicht wurde dieser Vorstoß im wesentlichen durch die Entdeckung von gebunden-frei-Übergängen in Edelgasexcimeren /1-4/ und Edelgashalogenid-Exciplexen /5-10/ sowie von gebunden-gebunden-Übergängen in zweiatomigen Halogenmolekülen /11-15/. Letztere sind bislang noch am wenigsten untersucht worden. Kapitel B wird über den bisherigen Stand der Erkenntnisse über diese molekularen Halogenlaser einen kurzen Überblick geben.

Abgesehen von dem grundsätzlichen Interesse, bei der Erzeugung von Laserstrahlung zu immer kürzeren Wellenlängen vorzudringen, stellen eine Vielzahl von möglichen Anwendungen in der Spektroskopie, der analytischen und präparativen Laserchemie einschließlich der Laserisotopentrennung sowie der Laserfusion eine starke Motivation für die Entwicklung leistungsfähiger UV-Laser dar.

Die vorliegende Arbeit behandelt einige ausgewählte Fragestellungen zur Spektroskopie und zur Kinetik von zweiatomigen Halogenlasermolekülen. In diesem Zusammenhang werden insbesondere die heteronuklearen Interhalogene als eine neue Klasse potentieller Lasermoleküle behandelt werden. In drei Fällen (bei den Fluoriden von Chlor, Brom und Jod) konnte im Verlauf dieser Arbeit sogar erstmalig Laseremission bei Molekülen dieser Klasse demonstriert werden.

B - Zusammenfassung bisheriger Untersuchungen an zwei-atomigen Halogenlasermolekülen

B 1 Laserexperimente

In den Jahren seit 1975 wurde eine interessante neue Klasse von UV-Lasermolekülen, die zweiatomigen Halogene, entdeckt. Laseremission wurde bei I_2 (342 nm) /11/, Br_2 (292 nm) /12/, F_2 (158 nm) /14/ und Cl_2 (258 nm) /15/ beobachtet. Die erste Demonstration von Lasertätigkeit wurde für die genannten Moleküle jeweils in einer elektronenstrahlangeregten Mischung eines Edelgases (einige bar) mit dem betreffenden Halogen (einige mb) durchgeführt. Inzwischen sind der Brom- /13/ und der Fluor-Laser /16/ auch in entladungsgepumpten TEA-Anordnungen betrieben worden, was für praktische Anwendungen dieser Laser von großer Bedeutung ist. Im Fall des I_2 ist auch optisches Pumpen demonstriert worden /17/.

Wesentliche Charakteristika der Halogenlasermoleküle sind die bisher erzielten hohen Fluoreszenzausbeuten (50-100 %, definiert als das Verhältnis der emittierten Photonen zu der Anzahl primär angeregter Edelgasatome im Lasergas /18, 19/) und die große Stabilität der oberen Laserniveaus gegen Stoßdesaktivierung durch Edelgasatome, Gründe, die die Halogene als potentielle Hochleistungslaserkandidaten interessant erscheinen lassen.

B 2 Spektroskopie

Die Fluoreszenzspektren aller unter den oben beschriebenen Bedingungen angeregten Halogendimere sind stark strukturierte Vibrations- Rotations-Bandenspektren, d.h. die entsprechenden Laserübergänge enden auf einem gebundenen unteren Niveau (im Gegensatz zu den Excimeren-UV-Lasern).

Eine eindeutige Identifizierung der an dem Übergang beteiligten Niveaus steht bis heute noch aus, da entsprechend genaue experimentelle Daten über die Spektroskopie hochliegender elektronischer Zustände der Halogene noch nicht im ausreichendem Maße verfügbar sind. Verschiedene Autoren haben zu dieser Frage eine Reihe z.T. kontroverser Vorschläge abgegeben /11, 20-24/. Als weitgehend unumstritten darf dagegen der Bindungscharakter der beiden Zustände angesehen werden. Das obere Niveau ist ionisch gebunden und dissoziiert vermutlich in die Grundzustände der beiden atomaren Halogenionen, während das untere Niveau aus energetischen Gründen nur ein niedrig liegender kovalenter Zustand sein kann /22,31/.

Für Br_2 und I_2 hat Tellinghuisen eine detaillierte Analyse der Emissionsspektren durchgeführt /25,26/ mit dem Ergebnis, daß die Bandensysteme bei 290 nm bzw. 340 nm mit großer Wahrscheinlichkeit einem $1432, D'(^3\pi_{2g}) \rightarrow 2431, A'(^3\pi_{2u})$ -Übergang zugeschrieben werden können (Nomenklatur der Zustände in MO-Notation nach Mulliken).

Eine fundierte Analyse der Emissionsspektren insbesondere von Fluor und Chlor wird aber erst nach Abschluß der z. Zt. im Gang befindlichen ab initio-Berechnungen von Potentialkurven zweiatomiger Halogene möglich sein /27-29/.

B 3 Kinetik

Entscheidend für ein besseres Verständnis der Dihalogenlaser ist außer deren Spektroskopie eine genauere Kenntnis derjenigen Mechanismen, die zu einer möglichst selektiven Bevölkung des oberen Laserniveaus führen. Auch hier wurden von einer Reihe von Autoren z.T. recht unterschiedliche Modelle für elektronenstrahl- oder entladungsgepumpte Halogenlaser entwickelt. Sie lassen sich ganz grob in zwei Gruppen einteilen:

Modell A: Direkte Anregung

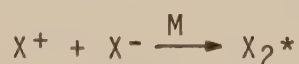
Durch Elektronenstoß werden primär angeregte Edelgasatome erzeugt, die entweder selbst oder nach der intermediären Bildung von Edelgas-Excimer-Molekülen ihre Anregungsenergie in einem Stoß auf ein Halogenmolekül im Grundzustand übertragen. Durch intramolekulare Relaxation wird dann das obere Laserniveau bevölkert /30-32/.

Eine Variante dieses Modells geht aus von einer Energieübertragung auf dem Umweg einer optischen Anregung des Halogenmoleküls durch die Fluoreszenz der zwischenzeitlich gebildeten Edelgas-Excimere (internes optisches Pumpen) /31/.

Modell B: Reaktive Bildung des oberen Laserniveaus

Hier wird angenommen, daß die primär in angeregten oder ionisierten Edelgas-Atomen bzw. -Excimeren deponierte Energie in einem Stoß zunächst zur Dissoziation der Halogenmoleküle in Ionen oder angeregte Halogenatome führt. Das elektronisch angeregte Halogenmolekül entsteht erst in dem darauffolgenden Schritt durch eine Reaktion, für die im Prinzip zwei Mechanismen in Frage kommen:

- a) eine Ionenrekombination in einem Dreierstoß nach dem Schema /11,30,31,33/:



(X = Halogen, M = Stoßpartner, z.B. ein Edelgasatom)

oder

- b) eine Austauschreaktion der Art /13,18,19,32,34,35/:



Zur Klärung der Frage nach dem Pumpmechanismus der Halogenlaser versucht die vorliegende Arbeit ebenfalls einen Beitrag zu leisten (vgl. Kapitel F).

C - Überblick über die Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in der Hauptsache mit der Spektroskopie der ionisch zu kovalenten Laserübergänge zweiatomiger Halogen- und Interhalogen-Moleküle sowie mit den für deren Anregung relevanten kinetischen Prozessen. Ein weiterer wesentlicher Punkt der Arbeit ist die Demonstration dreier neuer Laser (ClF , BrF und IF).

Nach einer Diskussion der für die genannten Untersuchungen in Frage kommenden experimentellen Methoden und einer Beschreibung des verwendeten Versuchsaufbaus (Kap. D) werden in dem darauffolgenden Kapitel E 1 die Fluoreszenzspektren der $D' \rightarrow A'$ -Übergänge von F_2 , Cl_2 sowie sämtlicher heteronuklearer Halogenmoleküle vorgestellt und interpretiert werden. Letztere sind, soweit bekannt, im Verlauf dieser Arbeit mit Ausnahme von ICl /36/ erstmalig beobachtet worden. Die vorher von anderen Autoren /14,37,38,5,30/ publizierten F_2^* - und Cl_2^* -Spektren zeigen nur eine geringe Auflösung. Sie sollen daher an dieser Stelle noch einmal ausführlicher behandelt werden. Auf die Spektroskopie von Br_2^* und I_2^* konnte dagegen verzichtet werden, da Tellinghuisen hierüber bereits detailliert berichtet hat /25,26/.

Im Anschluß daran (Kap. E 2) wird ein semiklassisches Verfahren zur Berechnung der (spektroskopisch bisher nicht bekannten) Potentialkurven des ionisch gebundenen oberen Niveaus zweiatomiger Halogen-Lasermoleküle entwickelt. Kombiniert mit einer aus bekannten spektroskopischen Daten niedrigliegender Molekülzustände abgeleiteten Approximation für das untere Laserniveau liefert dieses Modell Voraussagen für die Wellenlängen und die spektrale Struktur der betreffenden Übergänge, die in der Regel gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Die Synthese eines Interhalogen-Fluoreszenzspektrums mit Hilfe dieses Modells wird am Beispiel des Jodmonofluorids durchgeführt. Eine qualitative Aussage über die Stabilität der oberen Laserniveaus gegenüber Stoßdesaktivierung läßt sich aus den berechneten Potentialkurven ebenfalls ableiten.

Kapitel F ist der Kinetik gewidmet. Darin werden zunächst die verschiedenen vorgeschlagenen Mechanismen für die Besetzung des oberen Laserniveaus diskutiert. Basierend auf einem Pumpmechanismus durch eine Austauschreaktion wird dann ein reaktionskinetisches Schema zur Beschreibung elektronenstrahl- bzw. entladungsgepumpter Halogenlaser entwickelt und das zugehörige Ratengleichungssystem aufgestellt. Dessen Lösungsmannigfaltigkeit wird für zwei Fälle der Anfangsbedingungen diskutiert. Im experimentellen Teil (Abschnitt F 2) dieses Kapitels wird dieses kinetische Modell an den Beispielen F_2 , Cl_2 und I_2 verifiziert. Dabei werden durch eine numerische Anpassung der Lösungen des Ratengleichungssystems an die gemessenen Fluoreszenzzeitverläufe die Ratenkonstanten und Lebensdauern dieser Systeme ermittelt. Auf Probleme im Zusammenhang mit der Relaxation des unteren Laserniveaus wird am Beispiel des I_2 -Lasers eingegangen.

Die Arbeit wird abgeschlossen mit der Beschreibung der an den Interhalogenmolekülen ClF , BrF und IF durchgeführten Laserexperimente (Kap. G). Hier wird erstmalig demonstriert werden, daß Lasertätigkeit auf den entsprechenden ionisch zu kovalenten $D' \longrightarrow A'$ -Übergängen auch bei heteronuklearen Halogenmolekülen erzielbar ist.

Die vorliegende Arbeit wird also die einzelnen Themenkreise wie die Fluoreszenzspektroskopie, die Laser-Experimente, die Experimente zur Reaktionskinetik sowie die dazugehörenden Modellvorstellungen als übergeordnete Gesichtspunkte behandeln. Bei der Auswahl spezieller Moleküle war die leichte experimentelle Zugänglichkeit der für die Beantwortung der jeweiligen Fragestellung wichtigen Meßgrößen ausschlaggebend. Die einzelnen Punkte werden also z.T. exemplarisch an verschiedenen Molekülen behandelt werden.

Der hier skizzierte Aufbau der Arbeit führt angesichts der wechselseitigen Verflechtung der einzelnen Fragenkomplexe miteinander zwangsläufig dazu, daß hin und wieder Ergeb-

nisse vorweggenommen werden müssen, deren Erarbeitung erst Gegenstand späterer Kapitel sein wird. Ein solches Vorgehen erscheint aber im Interesse einer übersichtlichen Darstellung unerläßlich.

D - Experimentelle Techniken und Versuchsaufbau

D 1 Experimentelle Methoden

Bei der Untersuchung neuer UV-Lasersysteme wurden bisher experimentell im wesentlichen drei Wege beschritten.

Eine Methode benutzt ein Experiment mit gekreuzten Molekularstrahlen, bei dem Prozesse wie Energieübertrag, Ladaungsaustausch, Penningionisation und ganz allgemein bimolekulare Reaktionen qualitativ und quantitativ studiert werden können /39/. Die dabei angewandte Diagnostik ist die optische Spektroskopie der Fluoreszenz angeregter Produkte. Der große Vorteil dieser Methode besteht in der Möglichkeit, über den Ablauf einer Reaktion detaillierte Informationen zu erhalten, wie z.B. energieabhängige Wirkungsquerschnitte, Produktverteilungen und Verzweigungsverhältnisse für die verschiedenen energetisch zugänglichen Reaktionskanäle. In der Regel sind Anfangs- und Endzustände der Reaktanden wohldefiniert ("state to state chemistry").

Den realen Bedingungen in einem meist elektronenstoßgepumpten Multiatmosphären-Gaslaser etwas näher kommen die sogenannten "flowing afterglow"-Experimente, bei denen in einer Entladung erzeugte metastabile Atome in einer Strömungsapparatur mit der zu studierenden Beimischung versetzt und zur Reaktion gebracht werden. Emissions- und Absorptionsspektroskopie entlang des Strömungskanals liefert die Informationen über die gebildeten Produktmoleküle und die Reaktionsquerschnitte. Besonders erfolgreich bei der Anwendung dieses Verfahrens waren Setser et al., die damit 1975 die Edelgashalogenid-Exciplexe entdeckt haben /5/.

Nachteil der genannten Methoden (insbesondere der ersten), ist die Tatsache, daß die damit gewonnenen Resultate unter Bedingungen, wie sie im praktischen Laserbetrieb herrschen, nur bedingt relevant sind. Ganz wesentliche Prozesse, wie

z.B. die Kopplung und Desaktivierung von Niveaus durch Elektronenstöße, die Rekombination zweier Reaktanden, die Stoßrelaxation und diffusionslimitierte Reaktionen zwischen Partnern mit langreichweitigem Wechselwirkungspotential lassen sich unter diesen Bedingungen nicht oder nur schwierig studieren.

Aus diesen Gründen wurden alle Experimente der vorliegenden Arbeit unter möglichst realistischen Laserbedingungen durchgeführt, d.h. es wurde die dritte Methode, die der direkten elektrischen Anregung der Lasergase unter hohem Druck gewählt, wie sie vor allem von den Gruppen bei AVCO EVERETT (Ewing, Brau, Mangano et al.) und am SRI (McCusker, Huestis Lorents, Eckström et al.) mit großem Erfolg auf die Edelgas-halogenide angewandt wurde. Dabei muß ein gewisser Verlust an Information über einige Details der ablaufenden Reaktion in Kauf genommen werden.

Von den hierbei zur Verfügung stehenden Verfahren a) direkte elektrische Entladung im Lasergas oder b) Anregung durch einen relativistischen Elektronenstrahl ist letzterem für Grundlagenuntersuchungen an Lasermolekülen eindeutig der Vorzug zu geben, da hierbei praktisch eine vollständige Entkopplung von primärem Pumpprozeß und der Zusammensetzung des Lasergases erreicht werden kann, während die Parameter und die Stabilität einer direkten Entladung stark vom Lasergas abhängen. Bei der Elektronenstrahlanregung können die Pumpenergiedichte und die Partialdrucke der einzelnen Bestandteile des Lasergases über sehr viel größere Bereiche unabhängig voneinander variiert werden, was insbesondere für reaktionskinetische Untersuchungen von großem Wert ist.

Bedingt durch die experimentellen Randbedingungen werden die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Fluoreszenzspektren bestenfalls eine Auflösung von 0.02 nm haben (Auflösungsgrenze des verwendeten Spektrographen). Die prinzipielle Begrenzung ist aber gegeben durch die Druckverbreiterung durch das Puffergas, dessen Druck für eine ausreichende

Energieeinkopplung bei Elektronenstrahlanregung mindestens einige Atomosphären betragen muß. Bei 10 bar Gasdruck beträgt die Druckverbreiterung bei $\lambda = 300 \text{ nm}$ aber bereits $\approx 0.3 \text{ \AA}$. Infolgedessen wird die Auflösung einzelner Rotationslinien und eine exakte Bestimmung der Bandenursprünge nicht möglich sein. Lediglich die Einhüllenden der verschiedenen Vibrations-Rotations-Banden und damit deren Abschattierung können aufgelöst werden, was bereits eine interessante Aussage über die Änderung des Gleichgewichtskernabstands bei dem betreffenden elektronischen Übergang gestattet.

Anmerkung:

Für eine Weiterführung der Arbeiten im Hinblick auf eine hochauflösende Spektroskopie würde man zweckmäßigerweise die zu untersuchenden Halogene durch eine elektrodenlose Hochfrequenzentladung in einigen hundert Millibar Helium oder Neon anregen und das Fluoreszenzsignal hinter einem langsam durchgestimmten Monochromator mit entsprechender Auflösung (ggf. in höherer Ordnung) mit einem Photomultiplier empfindlich aufnehmen. Diese Quasi-Dauerstrichanregung gestattet eine Messung der Signale mit fast beliebig langen Integrationszeitkonstanten, wodurch ein Arbeiten bei niedrigen Gasdrucken und mit kleinen Spaltöffnungen möglich wird. Die auf diese Weise aufgenommenen Spektren würden insofern mit entsprechenden Hochdruckspektren nicht ganz übereinstimmen, als unter den vorgeschlagenen Anregungsbedingungen die Vibrationsrelaxation nur unvollständig sein dürfte. Für eine spektroskopische Analyse kann aber eine höhere Vibrationstemperatur auch von Vorteil sein, da hierdurch eine größere Anzahl von Schwingungsniveaus des oberen Zustands an der Emission beteiligt ist.

D 2 Der Versuchsaufbau

D 2.1 Überblick

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente war es, Informationen über Halogen-UV-Lasermoleküle durch zeitaufgelöste und zeitintegrierte Spektroskopie der Fluoreszenzemission von elektronenstrahlgepumpten Edelgas-Halogenmischungen zu erhalten. Einen Überblick über die hierfür ausgelegte Apparatur gibt das Schema in Fig. D 1.

Das System gliedert sich grob in die Elektronenkanone, die Gashandhabung und die Diagnostik einschließlich der Datenverarbeitung. In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels werden die einzelnen Komponenten des Experiments detail-

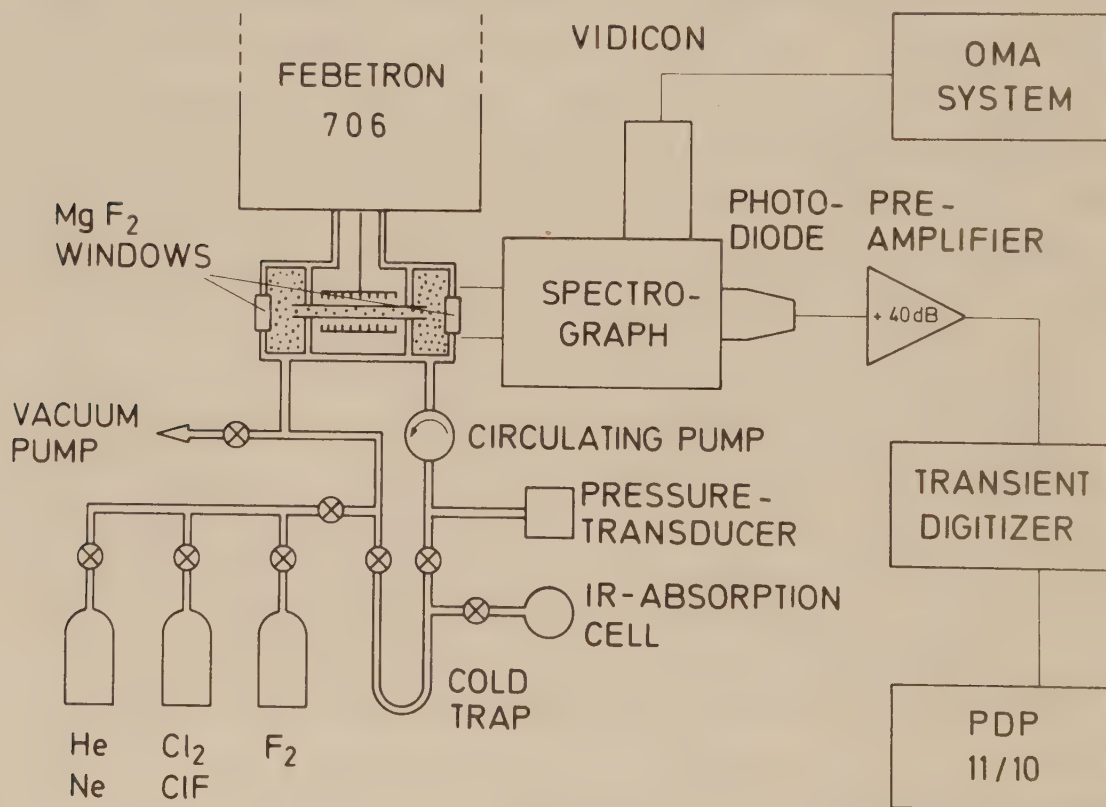


Fig. D 1: Anordnung zur Untersuchung der Spektroskopie und Kinetik neuer Gaslasersysteme mit Hilfe einer Elektronenkanone

liert beschrieben. Der für Laserexperimente benutzte TEA-Entladungsaufbau wird am Schluß kurz vorgestellt werden.

D 2.2 Die Elektronenkanone

Die Elektronenkanone besteht aus dem kommerziell gefertigten Pulser vom Typ FEBETRON 706 und der eigentlichen Elektronenstrahl-Diode.

Hauptbestandteil des Pulsers (Fig. D 2) ist ein 22-stufiger Marx-Generator, der, gezündet durch einen Impuls aus der Triggereinheit, einen positiven Spannungsimpuls von 50 ns Dauer und maximal 600 kV Amplitude abgibt. Dieser Impuls wird in einem nachgeschalteten Blümlein-Pulsverkürzungsznetzwerk in einen negativen Impuls mit einer Spitzenspannung von maximal -600 kV und nur 2 ns Halbwertsbreite umgeformt.

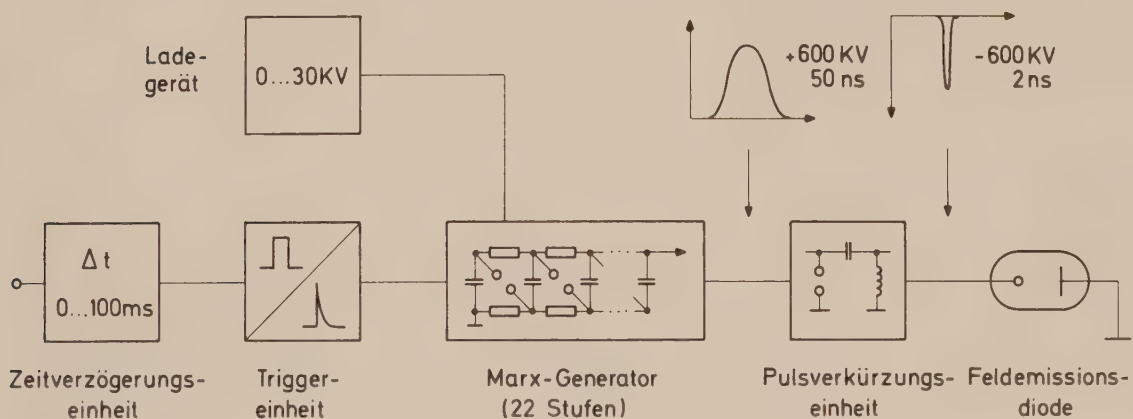


Fig. D 2: Blockschaltbild der Elektronenkanone

Die Ausgangsimpedanz beträgt $60\ \Omega$, so daß bei Leistungsanpassung der Feldemissionsdiode ein Spitzenstrom von 5 kA abgegeben wird. Das wesentliche Charakteristikum, durch das sich diese Elektronenkanone gegenüber allen anderen kommerziellen Elektronenstrahlssystemen auszeichnet, ist ihre kurze Pulsdauer (vgl. Fig. D 3), die es ermöglicht, mit Anregungsdauern zu arbeiten, die kürzer als die meisten Zeitkonstanten der untersuchten Lasersysteme sind. Dadurch wird die Interpretation der Ergebnisse von Messungen zur Kinetik stark vereinfacht.

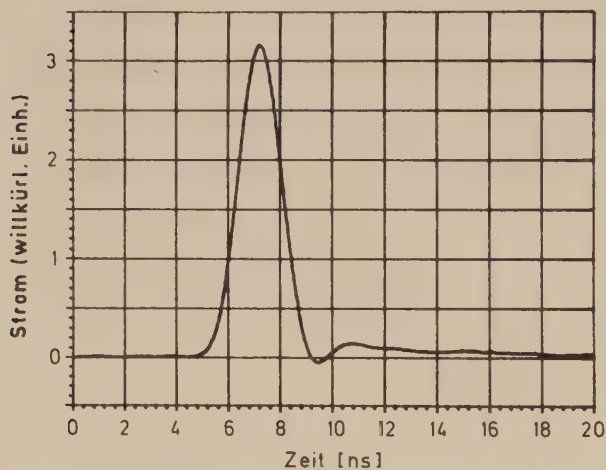


Fig. D 3:
Zeitlicher Verlauf
des Stromimpulses
der Elektronenka-
none, gemessen mit
einer coaxialen Fara-
day-Sonde.

Die Feldemissionsdiode zur Erzeugung der schnellen Elektronen ist coaxial aufgebaut (vgl. Fig D 4), d.h. die Kathode, ein Metallrohr ($\varnothing = 4\text{ cm}$, $l = 10\text{ cm}$) mit einer großen Zahl von Titanspitzen auf der Innenseite, umgibt die auf Erdpotential liegende Anode, ein dünnwandiges V_2A -Röhrchen coaxial. Dieses Edelstahlröhrchen ($\varnothing = 4\text{ mm}$) stellt die Zelle für das anzuregende Lasergas dar und steht mit den beiden gasgefüllten Endkammern in direkter Verbindung. Auf der von der Kathode umgebenen Länge ist die Wandstärke durch Elektropolieren auf ca. $60\ \mu\text{m}$ reduziert worden, wodurch eine ausreichende Transmission für hochenergetische Elektronen (einige hundert keV) erreicht wird. Trotz dieser geringen Wandstärke kann die Anlage gefahrlos mit Gasdrucken bis 20 bar betrieben werden.

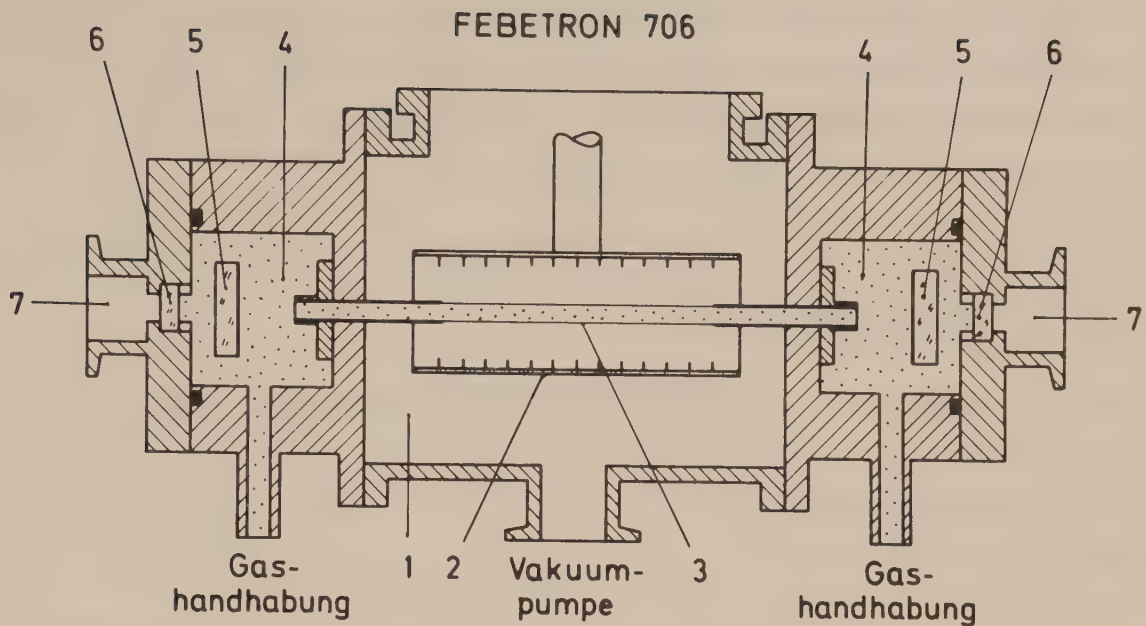


Fig. D 4: Schematischer Längsschnitt durch die Elektronenstrahl-diode: 1 - evakuierter Feldemissionsraum, 2 - Feldemissionskathode (auf der Innenseite mit Titanspitzen belegt), 3 - V_2A -Anode (Gaszelle), 4 - ebenfalls mit dem Lasergas gefüllte Endkammern, 5 - Resonatorspiegel (optional), 6 - MgF_2 -Fenster, 7 - Vakuumstrahlengang.

Beim Anlegen des negativen Spannungsimpulses aus dem FEBETRON-Pulser an die Kathode treten aus den innenliegenden Titanspitzen durch Feldemission Elektronen aus, werden im E-Feld radial auf die Anode hin beschleunigt, durchdringen mit geringem Energieverlust die Rohrwandung der Anode und geben dann innerhalb der Zelle ihre Energie an das Lasergas durch Anregung und Ionisation ab. Die von dem angeregten Gas abgestrahlte Fluoreszenz wird in axialer Richtung durch MgF_2 -Fenster beobachtet. Für Laserexperimente können in die beiden Endkammern von außen justierbare Resonatorspiegel eingebaut werden. Durch diese Anordnung der Spiegel innerhalb des Hochdruckteils werden Absorptions- und Reflexionsverluste durch Fenster im Resonator vermieden.

Vorteile der koaxialen gegenüber der linearen Elektronenstrahlgeometrie sind die größere Homogenität der Energie-deposition und eine höhere Pumpleistungsdichte. (In diesem Experiment werden abhängig vom Gasdruck bis zu 1 J/cm^3 in Neon bzw. bis 6 J/cm^3 in Argon erreicht.)

D 2.3 Die Gashandhabung

Die saubere und sichere Handhabung aggressiver Gase (insbesondere von Fluor) bei Gesamtdrücken bis 20 bar stellt erhöhte Anforderungen an das Gasmisch- und Vakuumsystem (Fig. D 1). Die gesamte Anlage wurde ausschließlich mit V₂A-Rohren, metallgedichteten Rohrverbindungen (CAJON-Flanschen) und Faltenbalgventilen mit Kel-F-Dichtflächen ausgeführt. Für die gasartunabhängige Druckmessung wurde ein kapazitives Monometer (BARATRON 310 BHS-20000) verwendet. Dessen großer dynamischer Bereich ($p = 0 \dots 20 \text{ bar}$, Auflösung $\Delta p = 0.1 \text{ mb}$) gestattet ein präzises, reproduzierbares Einstellen der Gaszusammensetzung (typisch einige Millibar Halogen und einige Atmosphären Puffergas).

Eine wesentliche Voraussetzung für das Erreichen zuverlässiger, reproduzierbarer Resultate ist die Konstanz der Gaszusammensetzung über viele Schüsse hinweg. Um insbesondere die Abreaktion von Halogenen mit den Wänden und die Freisetzung von Verunreinigungen zu vermeiden, war eine sorgfältige Konditionierung der Apparatur durch Auspumpen unter 10^{-3} mb , Ausheizen und anschließendes Passivieren der Wände mit langsam gesteigertem F₂-Druck erforderlich. Danach konnte ein F₂-Partialdruck von nur 10^{-2} mb für mehrere Minuten hinreichend konstant gehalten werden. Ausgepumpt wurde die Apparatur auf einige 10^{-4} mb mit einer Turbomolekularpumpe.

Für sämtliche Experimente kamen nur Gase der höchsten jeweils im Handel befindlichen Reinheitsstufe zur Verwendung. Edelgase wurden von L'AIR LIQUIDE (Reinheitsstufen N 50 bzw.

N 57) und Halogenverbindungen von Matheson ("research grade") und Merck ("p.a." bzw. "UVASOL") bezogen. Lediglich F_2 , das auf dem Markt nur mit 98 % Reinheit erhältlich ist, wurde über die Fa. MAN /40/ in nachgereinigter Form bezogen, um insbesondere die durch ihre Absorption im Bereich der F_2 -Laserwellenlänge (Schumann-Runge-Kontinuum) /41/ störende Sauerstoffverunreinigung unter 0.1% zu reduzieren.

D 2.4 Die Diagnostik und Datenerfassung

Zur optischen Diagnostik wurde ein 0.5 m VUV-Spektrograph-Monochromator in Czerny-Turner-Aufstellung (MINUTEMAN Typ 305 SMPV), bestückt mit einem Bausch & Lomb-Gitter (1200 l/mm, blaze-Wellenlänge 2000 Å), benutzt. Lediglich für Breitband-Übersichtsmessungen wurde ein Gitter mit 300 l/mm (blaze bei 3000 Å) eingesetzt. Für die Aufnahme zeitintegrierter Spektren kann die Fokalebene des Spektrographen über einen 45°- Klappspiegel auf das Vidikon eines optischen Vielkanalanalysators (B & M-Spektronik, System OSA 500) abgebildet werden. Die Auflösung dieses Verfahrens beträgt 0.7 Å in erster Ordnung und war somit für die meisten Aufgabenstellungen dieser Arbeit ausreichend. Der große Vorteil gegenüber einer Aufzeichnung der Spektren auf Film besteht in der Linearität der Intensitätsskala über mehr als drei Zehnerpotenzen. Außerdem stehen die Daten unmittelbar nach dem Schuß in digitaler Form zur Verfügung und können auf einem Bildschirm sofort beurteilt und ggf. über einen XY-Schreiber ausgegeben bzw. von dem angeschlossenen Rechner (PDP 11/10) übernommen und weiterverarbeitet werden.

Für zeitaufgelöste Messungen wird das Licht direkt durch den Austrittsspalt des Monochromators auf einen schnellen Photodetektor geführt. Verwendet wurde je nach Wellenlänge eine der folgenden biphanaren Vakuum-Photodioden:

Hersteller/Type	Fenster	Photokathode	Wellen- längenbe- reich [nm]
ITT F4115	MgF ₂	CsTe (solarblind)	120 - 320
VALVO UVHC 20	Al ₂ O ₃	CsSb	140 - 600
HAMMAMATSU R617-2	SiO ₂	CsSb	185 - 650

Um die mit diesen Dioden erreichbaren kurzen Anstiegszeiten voll auszunutzen, wurden dafür spezielle Gehäuse mit einem integrierten koaxialen Kondensator ($C \approx 500$ pF) als lokalem Energiespeicher entworfen und gebaut. Mit diesen Konstruktionen wurden Anstiegszeiten unter 300 ps erreicht (gemessen mit dem 40 ps-Impuls eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers). Diese Anstiegszeit liegt eine Größenordnung unter den kürzesten Zeitkonstanten der untersuchten Lasersysteme und darf somit vernachlässigt werden.

Für Messungen, die eine größere Detektorempfindlichkeit erfordern, wurde ein modifizierter Photomultiplier (RCA 4837) mit Quarzfenster ($\lambda = 170 - 700$ nm) eingesetzt. Durch eine entsprechend ausgelegte externe Beschaltung und durch Auskopplung des Signals an der fünften Dynode /42/ wurde eine Anstiegszeit ≤ 600 ps erreicht.

Im Bereich unter 170 nm, wo nur noch Photodioden verwendbar waren, mußte für empfindliche Messungen unmittelbar hinter dem Detektor ein Vorverstärker (AVANTEK GPD 461/2/3, $\tau_r = 700$ ps, $V = 40$ dB, $F = 4.5$ dB) eingesetzt werden. Die Verbindung zum Oszillographen wurde in allen Fällen über ein Breitbandkabel (RG 213/U) hergestellt, da die Dämpfung eines Standardkabels (RG 58/U) für die hohen Frequenzanteile der zu übertragenden Signale bereits zu hoch ist und dadurch zu merklichen Signalverzerrungen führt.

Ebenfalls aus Gründen der Bandbreite und der Empfindlichkeit kam als Oszillograph zu dem Zeitpunkt, da das Experiment aufgebaut wurde, nur der transient digitizer R 7912 von TEKTRONIX ($\tau_r < 1 \text{ ns}$) in Frage. Dieses Gerät bietet zudem die Möglichkeit, einen Impulsverlauf zu digitalisieren und an den nachgeschalteten Rechner zur Weiterverarbeitung zu übergeben. Die angeschlossene Rechenanlage besteht aus dem Prozessor (DIGITAL EQUIPMENT PDP 11/10), einem Interface zum Anschluß an den transient digitizer, einem Doppelplattenlaufwerk, einem graphiktauglichen Bildschirmterminal und einer "hard copy unit" zur Ausgabe von Daten und Kurvenverläufen auf Papier. Diese Datenverarbeitungsanlage mit dem speziell für die Signalverarbeitung ausgelegten Betriebssystem (TEKTRONIX SPS) und zusätzlichen vom Benutzer geschriebenen Datenerfassungsprogrammen ermöglicht die schnelle Erfassung der Rohdaten, die Korrektur der durch den transient digitizer erzeugten Frequenzgang- und Geometriefehler, die graphische Ausgabe der Signale und deren Abspeicherung auf einem Plattenspeicher (floppy disk) für die spätere Weiterverarbeitung auf dieser oder ggf. einer größeren Rechenanlage.

Interessant ist der Vergleich der hier skizzierten Anlage mit einem sehr ähnlichen System zur Untersuchung von UV-Laser-Kandidaten, über das Huestis und Mitarbeiter nach Beginn dieser Arbeit Einzelheiten berichtet haben /36/. Hierbei fällt insbesondere die deutlich größere Empfindlichkeit der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Diagnostik auf. Durch entsprechend sorgfältige Abschirmmaßnahmen gegen die von der Elektronenkanone abgestrahlten HF-Störungen und Röntgenstrahlen konnte der Störpegel sogar unter das Eigenrauschen des Vorverstärkers ($60 \mu\text{V}_{SS}$ in 500 MHz Bandbreite) gesenkt werden. Dadurch wurden auch diejenigen Bereiche niedriger Anregungs- und Teilchendichten einer zeitaufgelösten Messung der Fluoreszenz zugänglich, in denen wichtige Informationen über die Kinetik der untersuchten Lasersysteme zu gewinnen sind (vgl. Kap. F 2).

D 2.5 Die entladungsgepumpte TEA-Laseranordnung

Die ersten Demonstrationen von stimulierter Emission auf den ionisch zu kovalenten Übergängen der Interhalogenmoleküle ClF und IF wurden jeweils in der Elektronenstrahlkannone durchgeführt. Darüberhinaus wurden alle Interhalogenlaser im Hinblick auf deren praktische Anwendbarkeit auch in einer direkten Gasentladung betrieben. Hierfür wurde eine ursprünglich als TEA- F_2 -Laser (158 nm) aufgebaute Anordnung benutzt (Fig. D 5).

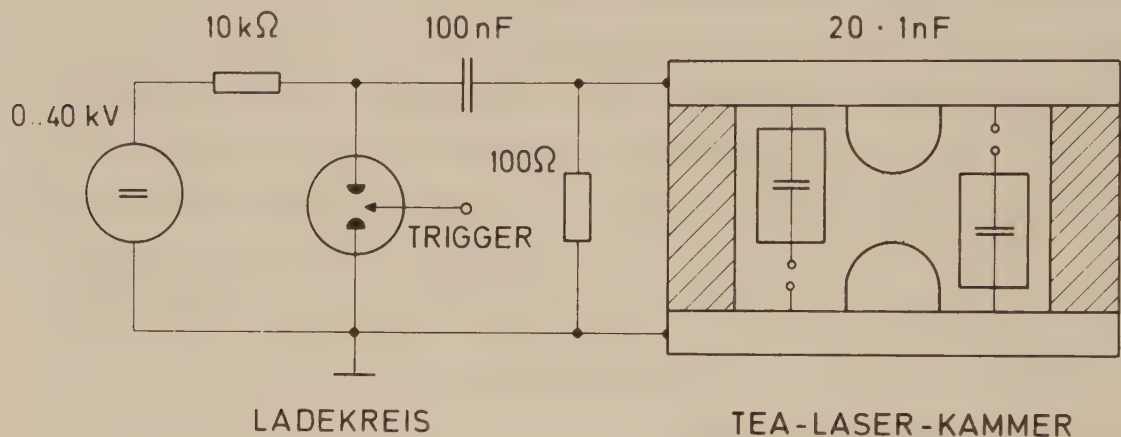


Fig. D 5: Ladekreis und Querschnitt der Laserkammer. Deckplatten und Elektroden aus Aluminium, Kammerwände (schraffiert) aus Polyvinylidenfluorid (PVDF). Hauptentladungskanal punktiert.

Der Aufbau ähnelt in seinen Grundzügen dem kommerziellen Modell TE 861 der Fa. LUMONICS. Vergleichbare Anordnungen sind in /43/ beschrieben. Es soll daher an dieser Stelle nur ganz kurz das Funktionsprinzip des in Fig. D 5 schematisch dargestellten Entladungslasers erläutert werden, ohne auf die Problematik UV-vorionisierter Transversalentladungen in stark elektronegativen Gasen näher einzugehen.

Die Anregung des Edelgas/Halogen-Gasgemisches erfolgt in einer transversalen Hochdruck-Gasentladung zwischen zwei langgestreckten, parallelen Metallelektroden mit 54 cm Länge und 2 cm Abstand. Bei einer Breite des Entladungskanals von ca. 5 mm ergibt sich daraus ein aktives Volumen von etwa 50 cm³. Molekulare Halogenlaser erfordern etwas größere Pumpleistungsdichten als Edelgashalogenide /16/, d.h. die in dem Ladekondensator gespeicherte Energie muß in möglichst kurzer Zeit in das Gas eingekoppelt werden. Das erfordert den in Fig. D 5 dargestellten induktionsarmen Aufbau des Entladekreises, bei dem die Kondensatoren, aus denen die Entladung gespeist wird, in zwei Reihen, unmittelbar neben den Elektroden innerhalb der Laserkammer angeordnet sind. Die Pulsaufladung dieser Kondensatoren aus dem externen Speicherkondensator erfolgt über die jedem der kleinen Kondensatoren vorgeschalteten kurzen Funkenstrecken. Das in diesen Funken erzeugte kurzwellige UV-Licht bewirkt die für eine stabile Gasentladung erforderliche Vorionisierung des Lasergases.

Die ganze Anordnung ist so dimensioniert, daß die Zündung der Hauptentladung möglichst zu dem Zeitpunkt maximaler Spannung über den internen Kondensatoren erfolgt. Übersichtlich ergeben sich für diese Anordnungen Stromdichten von maximal 1 kA/cm² und Pumpleistungsdichten bis ungefähr 10 MW/cm³. Diese Zahlen liegen etwa um den Faktor 3 über den entsprechenden Werten typischer Edelgashalogenid-Excimerenlaser.

E - Spektroskopie der $D' \rightarrow A'$ -Übergänge zweiatomiger Halogene

E 1 Fluoreszenzspektren

E 1.1 Fluor

Die meisten der in dieser Arbeit gemessenen Fluoreszenzspektren wurden mit dem Optischen Spektrum Analysator (OSA) aufgezeichnet. In Fällen, wo dessen Empfindlichkeit oder das Auflösungsvermögen nicht ausreichend war, mußte auf eine Aufnahme auf Film (Kodak 101-0 oder Polaroid 55 pos./neg.) zurückgegriffen werden.

Insbesondere das F_2 -System bietet Schwierigkeiten bei der Aufnahme der Fluoreszenz. Aufgrund der im Vergleich zu anderen Halogenmolekülen relativ geringen Linienbreite und der daraus resultierenden hohen Verstärkung in Verbindung mit einer schnellen Kinetik bei der Bevölkering des oberen Niveaus neigt eine He/F_2 -Mischung bereits bei niedrigen Pumpdichten auch ohne Resonator zum Einsatz von stimulierter Emission in axialer Richtung (Beobachtungsrichtung) des gepumpten Volumens. Da das OSA-System im VUV für die Messung der schwachen Fluoreszenz einer unterhalb der Laserschwelle gepumpten Edelgas/ F_2 -Mischung zu unempfindlich ist, konnten von F_2^* nur Filmspektren (mit nichtlinearer Intensitätskala) aufgenommen werden.

Fig. E 1 zeigt ein Übersichtsspektrum der F_2^* Emission mit geringer Auflösung (ca. $2 \text{ \AA}$). Die Intensitätsskala dieses fast bis zur Sättigungsgrenze belichteten Films ist annähernd logarithmisch. Dadurch sind auch intensitätsschwächere Banden bis unter 150 nm noch zu erkennen.

Der Abstand der Banden untereinander beträgt ungefähr 300 cm^{-1} . Die Variation der Bandenabstände scheint jedoch relativ unsystematisch zu sein; ein eindeutiger Trend ist darin nicht zu erkennen. Vermutlich besteht dieses Emissionsspektrum aus

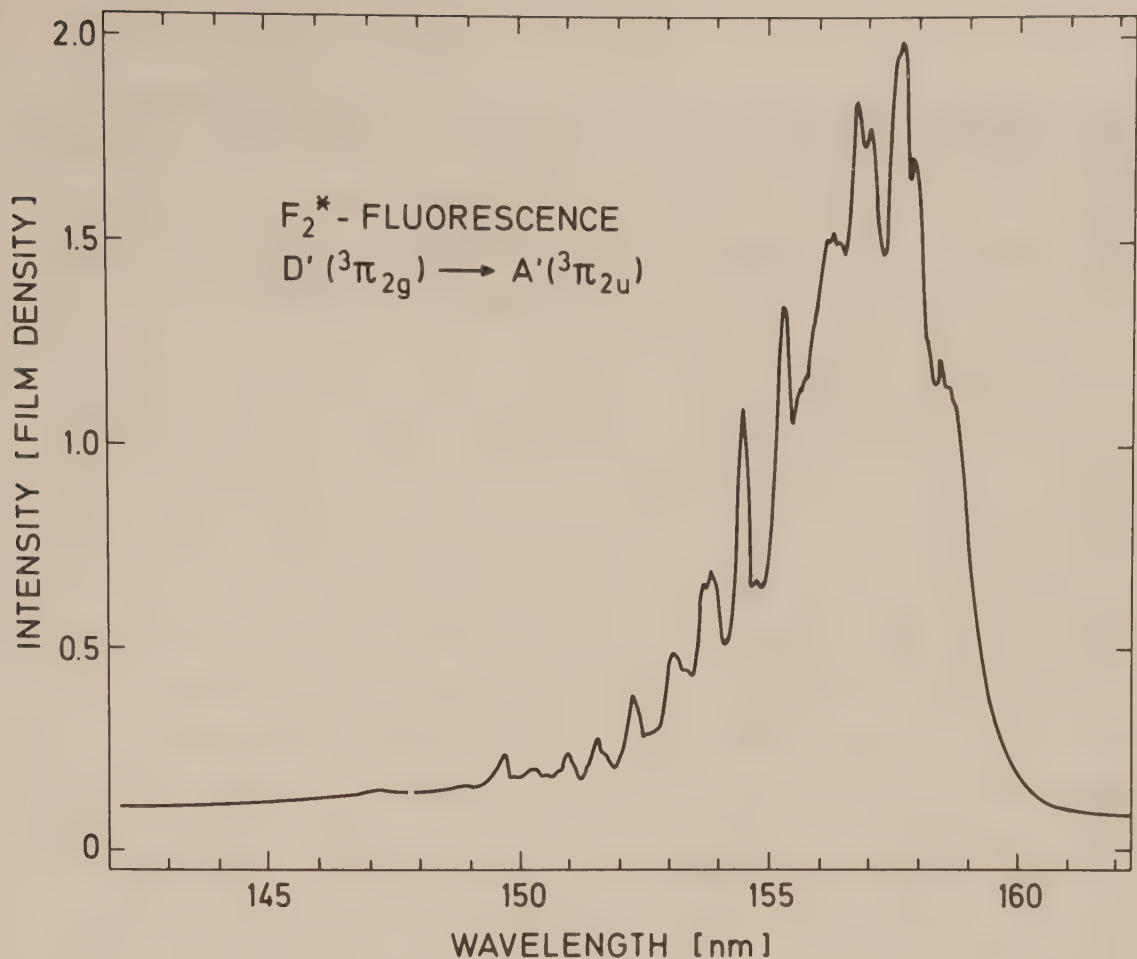


Fig. E 1: F₂*-Fluoreszenzspektrum. 2 mb F₂, 3 bar He, Auflösung 1.7 Å, 100 Schuß.

mehreren sich zum Teil überlappenden Progressionen. Eine Vibrationsanalyse erscheint bei dem gegenwärtigen Kenntnisstand als zu gewagt, zumal die Angaben anderer Autoren /44, 45/ über die möglicherweise an dem Übergang beteiligten Molekülzustände noch zu unsicher sind. So variieren beispielsweise deren Angaben über die Bindungsenergie des A(³π_{1u})-Zustands (möglicherweise das untere Laserniveau) zwischen 50 meV und 150 meV.

Der im kurzwelligen Ausläufer des F₂*-Spektrums zwischen 149.5 nm und 152.5 nm gemessene Bandenabstand von 280 ± 10 Wellenzahlen stimmt einigermaßen gut mit dem in /45/ für den A(³π_{1u})-Zustand berechneten Wert von $\omega_e = 303 \text{ cm}^{-1}$ überein. Der im Abschnitt E 2.2 für das Vibrationsquant des oberen Niveaus berechnete Wert von $\omega_e = 508 \text{ cm}^{-1}$ (der eher zu niedrig als zu hoch sein dürfte) ist zu groß, als daß

die gefundene Bandenstruktur mit Emissionen aus mehreren Schwingungszuständen dieses oberen Niveaus erklärt werden könnte. Auffallend ist in diesem Zusammenhang der plötzliche Abbruch der Bandenfolge bei 149.7 nm. Möglicherweise stellt diese letzte Bande einen Übergang in $v'' = 0$ dar.

Wie in diesem Kapitel noch gezeigt wird, gilt für alle gemessenen Fluoreszenzspektren folgende empirische Regel: Je schwerer das in der ionischen Bindung des oberen Laserniveaus als positives Ion vorliegende Halogenatom ist, d.h. je größer dessen Spin-Bahn-Wechselwirkung ist, um so ausgeprägter wird die Bandenstruktur des Fluoreszenzspektrums hauptsächlich durch das Vibrationsschema des unteren elektronischen Zustands bestimmt. Auf einer für Fluoreszenzexperimente relevanten Zeitskala (einige 10 ns) kann bei Puffergasdrucken im Multiatmosphären-Bereich von einer praktisch vollständigen Vibrationsrelaxation innerhalb des oberen Niveaus ausgegangen werden. D.h. die Emission erfolgt in erster Linie aus $v' = 0$ eines einzigen elektronisch angeregten Molekülzustands (vgl. insbesondere das IF^* -Spektrum, Abschnitt E 2.4). Die Unregelmäßigkeit der Bandenabstände des F_2^* -Spektrums vor allem im Bereich maximaler Intensität legt demnach die Vermutung nahe, daß im Fall des F_2^* mehr als ein oberes elektronisches Niveau beteiligt ist: Infolge der geringen Spin-Bahn-Aufspaltung des F^+ -Ions (42.4 meV und 60.8 meV) ist durchaus zu erwarten, daß im thermischen Gleichgewicht auch benachbarte mit spinbahnangeregten F^+ -Ionen korrelierte Zustände besetzt sind, aus denen ebenfalls erlaubte Übergänge in die sehr dicht beieinanderliegenden kovalenten unteren Niveaus des $^3\pi$ -Systems (vgl. Abschnitt E 2.1) erfolgen können.

Ein überraschendes Ergebnis zeigt sich bei der Aufnahme der F_2^* -Fluoreszenz mit einer um den Faktor 10 besseren Auflösung von $0.2 \text{ \AA}$. Obwohl in diesem Spektrum einzelne Rotationslinien noch nicht aufgelöst sind (die Rotationskonstante von F_2 beträgt ca. 1 cm^{-1} , das entspricht bei $\lambda = 158 \text{ nm}$ etwa $0.025 \text{ \AA}$), ist trotzdem aus der Form der Einhüllenden

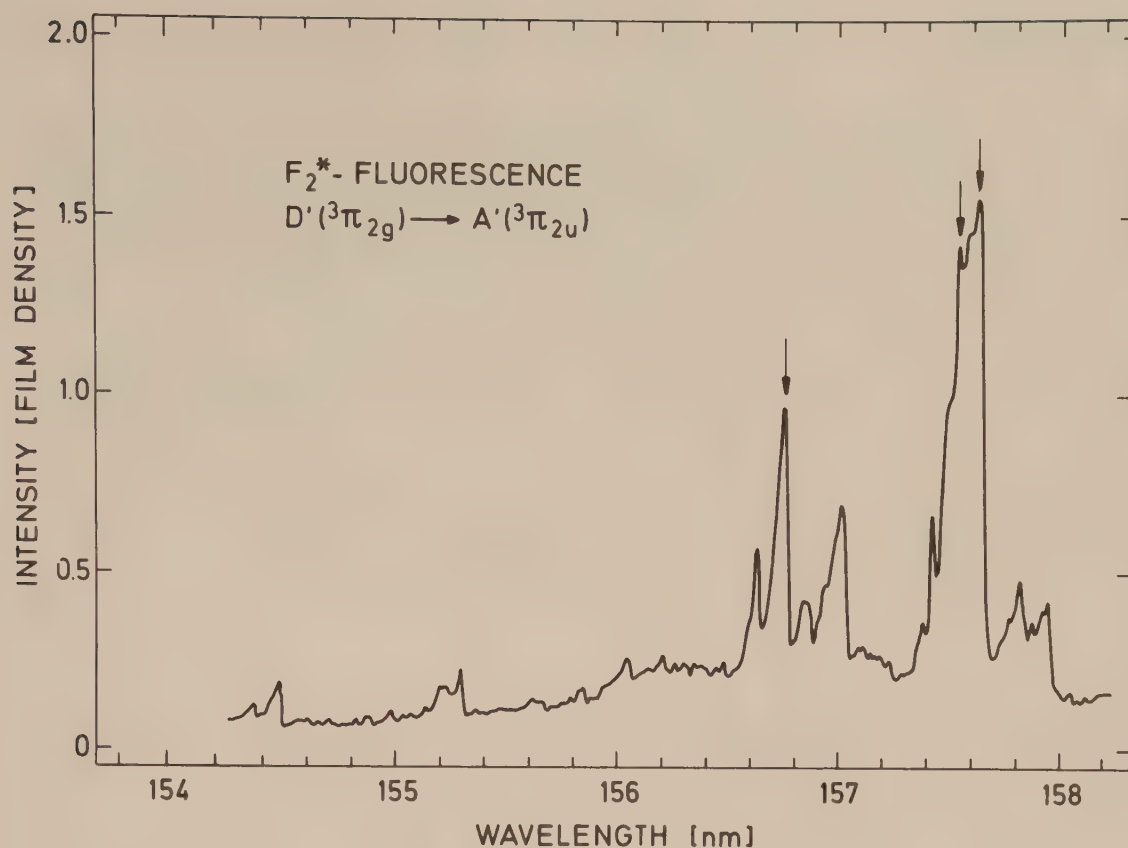


Fig. E 2: F_2^* -Fluoreszenzspektrum (Ausschnitt). 2 mb F_2 , 3 bar He, Auflösung $0.2 \text{ \AA}$, 100 Schuß. Auf den mit Pfeil gekennzeichneten Banden ist Lasertätigkeit beobachtet worden /37/.

eindeutig eine Abschattierung der Banden zu kürzeren Wellenlängen hin zu erkennen. Daraus folgt, daß der Gleichgewichtskernabstand des unteren Laserniveaus größer als der des oberen Zustands sein muß. Dieses Ergebnis kann sich bei einer Identifizierung der an dem Übergang beteiligten Zustände als hilfreich erweisen (vgl. Kap. E 2). Bei allen übrigen, von anderen Autoren, bzw. im Rahmen dieser Arbeit untersuchten zweiatomigen homo- und heteronuklearen Halogen-Laserkandidaten (mit Ausnahme von Cl_2) wird das entgegengesetzte Verhalten beobachtet, d.h. der Bindungsabstand ist i.a. im oberen Laserniveau größer als im unteren. Dieses Resultat stimmt übrigens mit den aus einem semiempirischen Molekülmodell (vgl. Kap. E 2) gewonnenen Voraussagen überein.

E 1.2 Chlor

Die für F_2 spezifischen Probleme mit dem Einsatz von stimulierter Emission bestanden bei der Aufnahme des Cl_2^* -Fluoreszenzspektrums nicht. Vermutlich bedingt durch eine nennenswerte Absorption entweder durch den angeregten Zustand selbst oder durch das möglicherweise nur unvollständig entleerte untere Laserniveau (s.u.) ist es bei diesem Molekül ohnehin sehr schwierig, überhaupt Lasertätigkeit zu erzielen [15]. Das Fluoreszenzspektrum von Chlor konnte daher problemlos sowohl auf Film (Polaroid Typ 55) als auch mit dem OSA-System aufgenommen werden.

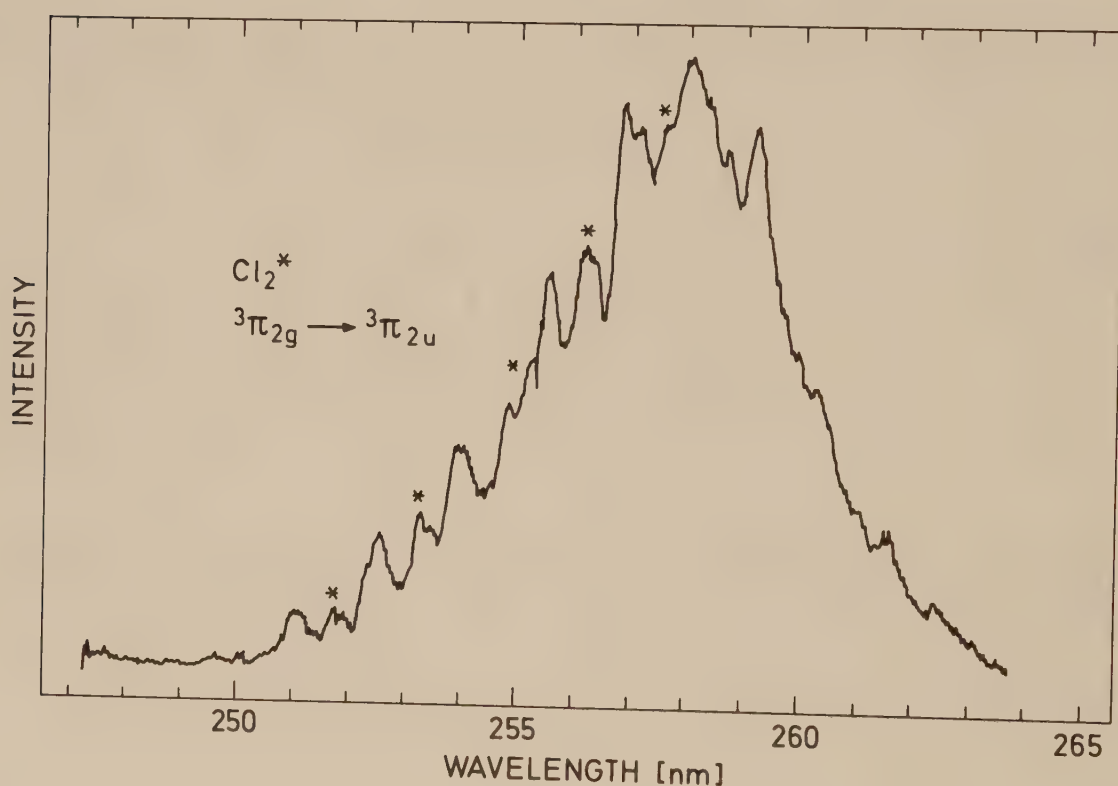


Fig. E 3: Cl_2^* -Fluoreszenzspektrum (Film). 5 mb Cl_2 , 10 bar Ne, Auflösung $1.3 \text{ \AA}$, 10 Schuß. Die mit * gekennzeichneten Banden verschwinden bei höherem Puffergasdruck (siehe Text).

Das photographisch aufgenommene Spektrum (Fig. E 3) hat eine ännährend logarithmische Intensitätsskala und zeigt daher ausgeprägter auch die etwas intensitätsschwächeren Banden im kurzwelligen Ausläufer des Spektrums als das bei dem OSA-Spektrum mit linearer Intensitätsskala der Fall ist (Fig. E 4).

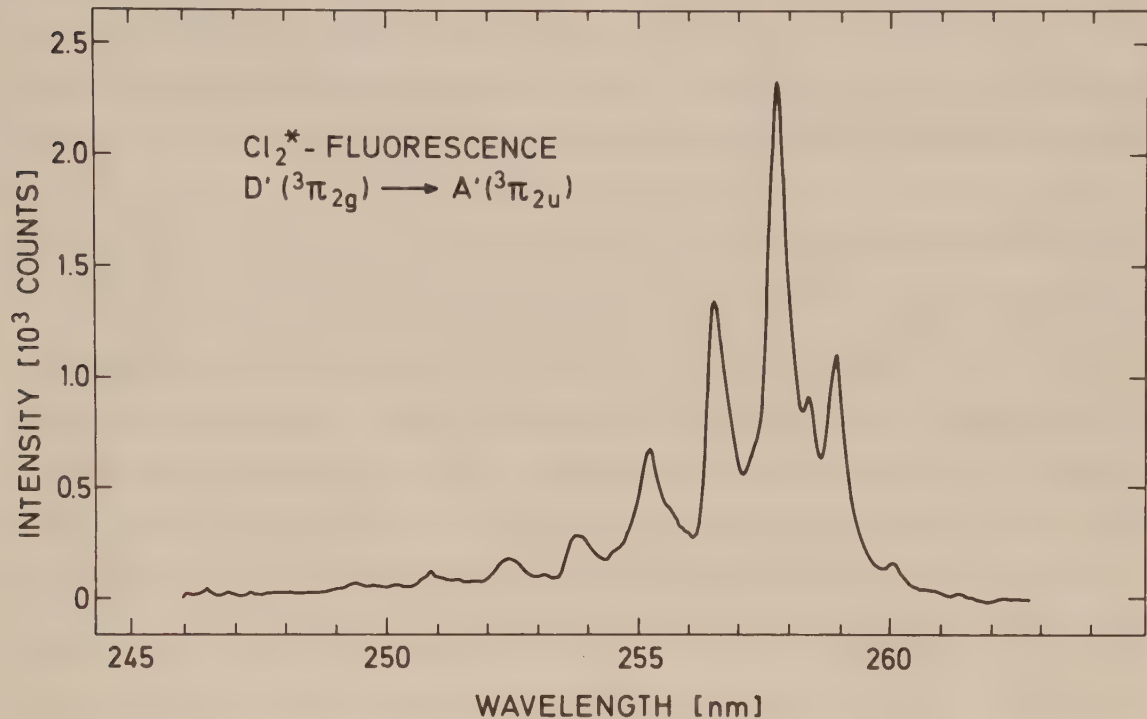


Fig. E 4: Cl₂*-Fluoreszenzspektrum (OSA). 3 mb Cl₂, 20 bar He, Auflösung 0.7 Å, 5 Schuß.

Bei einem Vergleich der beiden unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Cl₂*-Spektren fällt auf, daß die in Fig. E 3 mit * gekennzeichneten Banden in Fig. E 4 nur ganz schwach ausgeprägt sind. Generell wurde beobachtet, daß diese Bandenserie am stärksten in Erscheinung tritt bei niedrigem Gasdruck und bei der Verwendung von Neon als Puffergas, während diese Struktur mit wachsendem Druck und verstärkt beim Übergang zu dem leichteren Helium als Puffergas weitgehend verschwindet. Diese Nebenbanden stellen somit höchst-

wahrscheinlich eine Emission aus einem höheren Niveau dar, das mit wachsender Stoßzahl fast vollständig relaxiert.

Eine Auflösung der Vibrationsbanden in einzelne Rotationslinien scheitert auch bei Cl_2 einmal an dem zu geringen Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrographen ($0.2 \text{ \AA}$ in erster Ordnung). Zum anderen wird die Rotationsstruktur (zu erwartende Größenordnung: 0.2 cm^{-1}) bei den für eine effektive Energieeinkopplung erforderlichen hohen Gasdrucken im Bereich um 10 bar bereits durch die Druckverbreiterung (Größenordnung 2 cm^{-1}) vollständig verwischt.

Trotzdem kann auch bei Cl_2 allein aus der Form der Einhüllenden auf die Änderung des Kernabstands beim Übergang geschlossen werden. Im Gegensatz zu allen anderen Halogenspektren haben die Banden des Cl_2 -Spektrums eine auffallend symmetrische Einhüllende und zeigen keine ausgeprägten Bandkanten, d.h. die Fortrat-Parabeln der P-, Q- und R-Zweige sind annähernd zu Geraden entartet. Das bedeutet, daß sich im Cl_2 -Molekül der Gleichgewichtskernabstand bei dem betrachteten Übergang höchstens geringfügig ändert. Dieser Befund steht im Einklang mit dem Ergebnis von Modellrechnungen (vgl. Abschnitt E 2.2) und dem negativen Ausgang eines in dieser Arbeit nicht näher beschriebenen Cl_2^* -Laserexperiments. (Eine zu geringe Differenz der Gleichgewichtskernabstände beider Laserniveaus hat zur Folge, daß die Übergänge bevorzugt in den niedrigsten Schwingungszuständen des unteren Laserniveaus enden, wo eine Entleerung durch Vibrationsrelaxation nicht mehr möglich ist.)

Abschließend sei noch hinzugefügt, daß nach Beginn dieser Arbeit K. Hays ebenfalls ein Cl_2^* -Fluoreszenzspektrum publiziert hat /15/, das sich nur unwesentlich von Fig. E 3 unterscheidet.

E 1.3 Chlorfluorid

Bisher noch kaum untersucht war die Frage, ob analoge erlaubte Übergänge von einem ionisch gebundenen oberen Zustand zu einem kovalent gebundenen unteren Niveau auch in heteronuklearen Halogenmolekülen stattfinden können. Lediglich Huestis et al. haben über Emissionen von ICl und IBr berichtet /36/.

Ohne Kenntnis der in dem zitierten, nicht allgemein zugänglichen Laborbericht /36/ erwähnten Untersuchungen am ICl und IBr wurde in der vorliegenden Arbeit aus Gründen einer technisch einfachen Handhabung als erste Verbindung aus dieser Klasse das Chlormonofluorid ausgewählt. Zweck der ersten Experimente an dem heteronuklearen Molekül ClF war es außerdem, die Frage nach dem Anregungsmechanismus (direkt oder reaktiv, vgl. Abschnitt B 3) der Halogenlaser zu klären. Aus diesem Grund wurde zunächst von einer F₂/Cl₂-Mischung ausgegangen und nicht von ClF selbst. Fig. E 5 zeigt das Emissionsspektrum einer elektronenstrahlgepumpten Mischung aus F₂ und Cl₂ in 20 Atmosphären Puffergas (He).

Neben den auf jeden Fall zu erwartenden Emissionen von F₂* (158 nm) und Cl₂* (258 nm) trat zusätzlich noch eine dritte etwa gleich intensive Bande bei 285 nm auf. Die Vermutung lag nahe, daß es sich dabei um eine Emission von Chlormonofluorid handeln könnte. Diese neue Emission, die nur dann beobachtet wurde, wenn das angeregte Gasgemisch beide Halogene Fluor und Chlor enthielt, stammte, wie spätere Ergebnisse (vgl. Abschnitt E 2.2) noch genauer zeigen werden, mit Sicherheit tatsächlich von dem niedrigsten ionisch gebundenen Zustand von Chlormonofluorid. Die Tatsache, daß unter den genannten Bedingungen angeregtes ClF in ungefähr gleicher Konzentration wie F₂* und Cl₂* gebildet wird, beweist eindeutig, daß der für die Besetzung des oberen Niveaus maßgebende Pumpmechanismus ein reaktiver Kanal sein muß und daß eine direkte Anregung als dominanter Pumpmechanismus

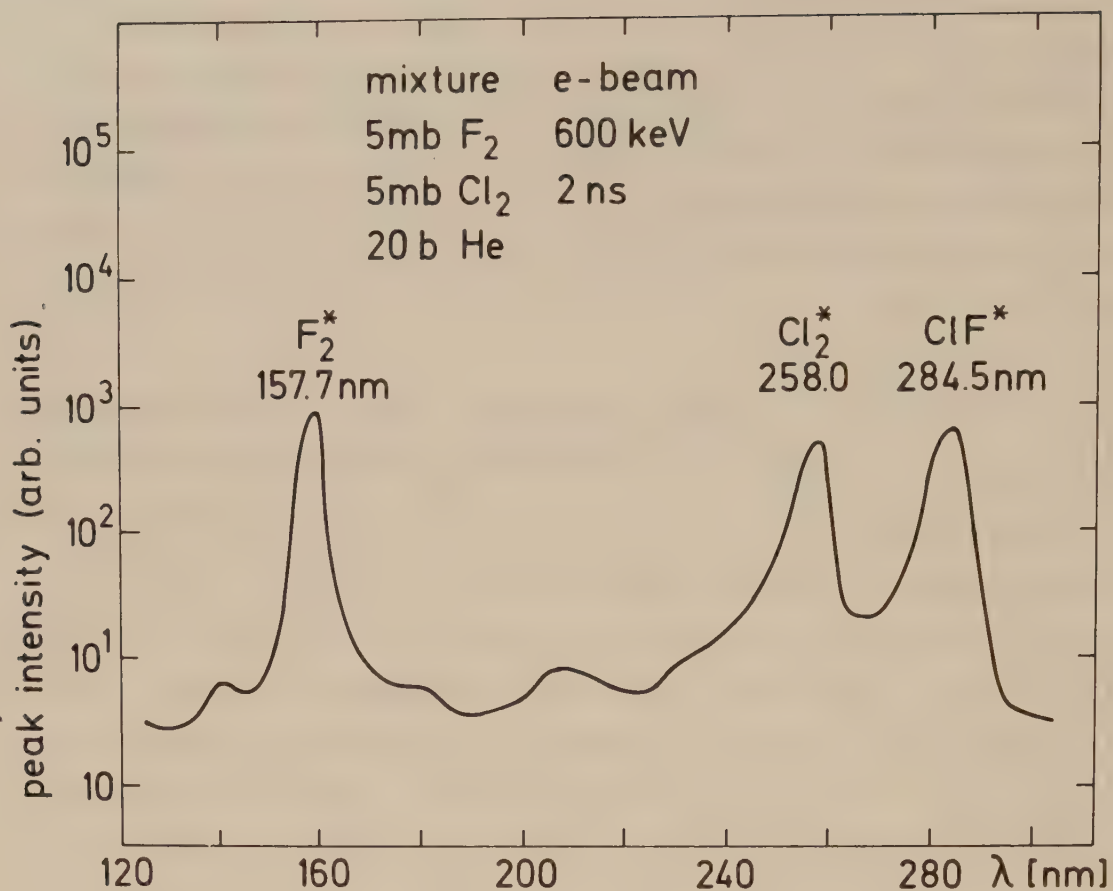


Fig. E 5: Fluoreszenzspektrum einer elektronenstrahlangeretzten $F_2/Cl_2/He$ -Mischung. Auflösung 5 nm.

weitgehend ausgeschlossen werden kann, denn eine Bildung von ClF durch eine Kaltreaktion von F_2 und Cl_2 noch vor der Anregung kann unter den genannten Bedingungen nicht stattgefunden haben /46/.

Dieses Ergebnis ist für das Studium heteronuklearer Interhalogenmoleküle als potentielle Laserkandidaten von entscheidender Bedeutung. Einige dieser Moleküle (z.B. ClF , ICl , $BrCl$ und IBr) zeigen bei ihren Emissionswellenlängen eine stark störende Grundzustandsabsorption /47,48/. Dieses Problem läßt sich jedoch dadurch umgehen, daß man das betreffende Interhalogenmolekül nur im angeregten Zustand durch eine Reaktion präpariert. Als Ausgangssubstanzen da-

für können dann solche Verbindungen der jeweiligen Halogene dienen, die die Emissionswellenlänge des Interhalogenmoleküls nicht oder nur schwach absorbieren. Unter diesem Gesichtspunkt ist die anfangs verwendete Cl_2/F_2 -Mischung als Ausgangssubstanz für ClF^* keineswegs optimal, denn das Maximum des F_2 ($1\pi_u \leftarrow X\ 1\Sigma_g^+$)-Absorptionskontinuums ($\sigma = 1.1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$) fällt exakt mit der ClF^* -Emissionswellenlänge (284 nm) zusammen /49/. Der Absorptionsquerschnitt von Cl_2 ist dort sogar doppelt so groß /50/. Wie spätere ClF -Laserexperimente (vgl. Abschnitt G 1) noch zeigen werden, ist es dabei in der Tat sinnvoll, F_2 z.B. durch NF_3 zu ersetzen.

An dieser Stelle sei außerdem erwähnt, daß auch eine elektronenstrahlangerregte He/ClF -Mischung neben der Cl_2^* -Fluoreszenz (258 nm) ebenfalls nur diese neue Emission bei 284 nm ergibt. Dies ist eine weitere experimentelle Bestätigung dafür, daß dieses 284 nm-Band tatsächlich von ClF^* herrührt. Eine mögliche Erklärung für das Fehlen der F_2^* -Emission (158 nm) bei diesem Experiment könnte einmal der im VUV wahrscheinlich stark anwachsende Absorptionsquerschnitt von Grundzustands- ClF sein /47/. Außerdem lassen sich die beobachteten Intensitätsverhältnisse der Emissionen von F_2^* , Cl_2^* und ClF^* qualitativ auch durch reaktionskinetische Überlegungen sehr überzeugend begründen (vgl. Abschnitt F 3.5).

Besser aufgelöste Spektren der ClF^* -Fluoreszenz (Fig. E 6) zeigen die für alle zweiatomigen Halogene typische Bandenstruktur mit langsam abfallender Intensität zu kürzeren Wellenlängen hin und einem steileren Abfall am langwelligen Ende.

Besonders auf dem mit 0.25 Å Auflösung aufgenommenen Ausschnitt (Fig. E 7) ist deutlich eine Rotschattierung der Banden zu erkennen. Es zeigt sich demnach hier bei ClF zum ersten Mal die auch in allen anderen Halogenmolekülen (mit Ausnahme von F_2 und Cl_2) gefundene Abnahme des Gleichgewichtskernabstands bei dem ionisch zu kovalenten Übergang.

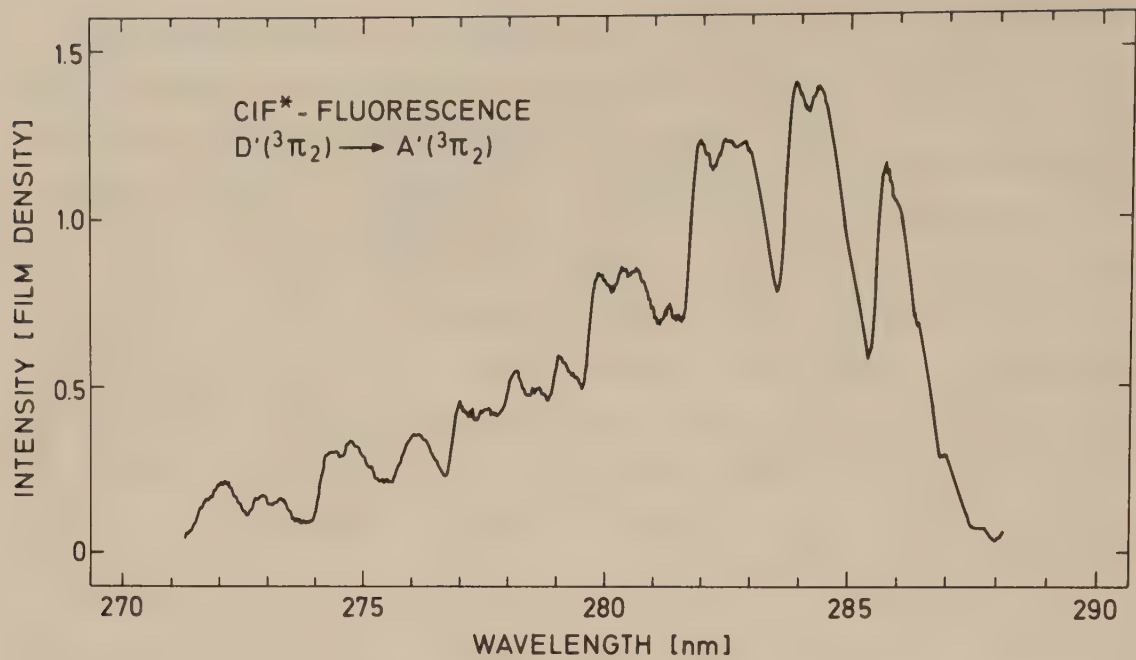


Fig. E 6: ClF*-Fluoreszenzspektrum. 5 mb F₂, 5 mb Cl₂, 10 bar Ne, Auflösung 1.3 Å, 10 Schuß, Film: Polaroid Typ 55.

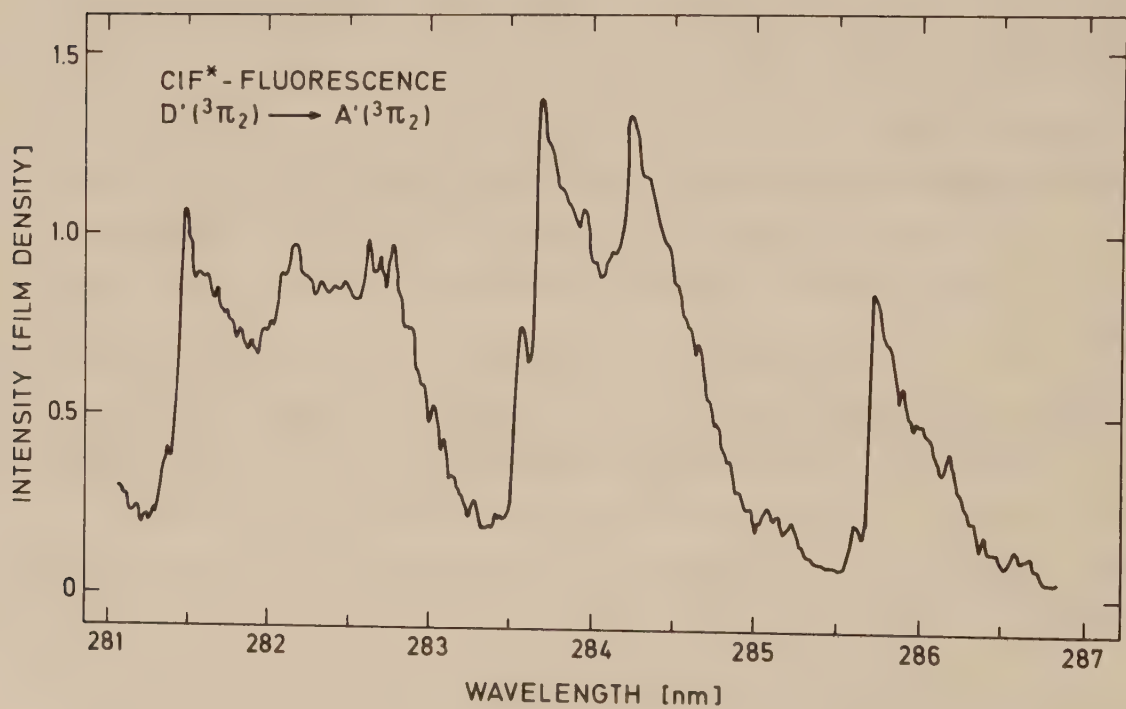


Fig. E 7: ClF*-Fluoreszenzspektrum (Ausschnitt). 2 mb F₂, 2 mb Cl₂, 3 bar Ne, Auflösung 0.25 Å, 100 Schuß, Film: Kodak 101-0.

Für eine zuverlässige Vibrationsanalyse der ClF-Spektren ist die in diesem Experiment erzielbare Auflösung nicht ausreichend. Dafür wäre eine Auflösung der Rotationsstruktur wünschenswert, um die Ursprünge der sich z.T. stark überlappenden Vibrationsbanden eindeutig identifizieren zu können. Die Unregelmäßigkeit der Bandenfolge legt auch bei ClF die Vermutung nahe, daß die beobachtete Emission durch Übergänge aus mehreren elektronischen oberen Niveaus zustande kommt, ähnlich wie das bei F_2 anzunehmen ist (vgl. Abschnitt E 1.1).

Über den erfolgreichen Versuch, erstmals Lasertätigkeit innerhalb des hier beschriebenen Bandensystems von Chlormonofluorid zu beobachten, wird in Abschnitt G 1 berichtet werden.

E 1.4 Die Präparation der schweren Interhalogene im angeregten Zustand

Nach den ermutigenden Ergebnissen mit dem ersten heteronuklearen Halogenmolekül ClF wurden auch entsprechende Versuche mit sämtlichen anderen Interhalogenen unternommen. Bevor die Versuche an den Halogen-Bromiden und -Jodiden durchgeführt werden konnten, galt es zunächst, einige mehr chemisch-technische Probleme zu lösen.

Einmal liegen die optimalen Halogendrucke im Bereich von 3...10 mb. Damit scheidet I₂ wegen seines bei Zimmertemperatur zu niedrigen Dampfdrucks von nur 0.3 mb als Joddonatormolekül aus. Von den in Frage kommenden leichter flüchtigen Jodverbindungen wurden HI, IF₅, ICl, CF₃I und C₃F₇I auf ihre Eignung als Jodquellen untersucht. Dabei ergab CF₃I die mit Abstand höchsten Fluoreszenzausbeuten bei den Emissionen von I* (6s 4p), I₂*, ICl* und IF*.

In Analogie dazu wurde bei den Untersuchungen der Halogenbromide mit CF₃Br als Bromdonator gearbeitet. Die hiermit beobachteten Fluoreszenzausbeuten erreichten jedoch nicht die bei den Jodiden mit CF₃I erzielten Werte. Der Einsatz von Br₂ selbst hätte wegen dessen starker Korrosivität aufwendige Schutzmaßnahmen an der Apparatur erfordert (ausschließliche Verwendung von Monel 400 oder Überzug aller Aluminium- und Edelstahlteile mit Graphit bzw. Teflon /51/) und wurde deshalb nicht versucht. Die mit BBr₃ als Bromdonator erreichten Fluoreszenzausbeuten waren deutlich niedriger als die mit CF₃Br gemessenen Werte. Zeitabhängigen Fluoreszenzmessungen zufolge ist das vermutlich im wesentlichen auf einen kleineren Wirkungsquerschnitt der Reaktion elektronisch angeregter Halogenatome mit BBr₃ zurückzuführen.

Das zweite Problem ergibt sich aus dem sehr unterschiedlichen chemischen Verhalten so weit auseinanderliegender Elemente wie Brom und Jod einerseits und Fluor bzw. Chlor

andererseits. Infolgedessen würde CF_3I sofort mit F_2 unter Bildung von CF_4 und IF (als instabiles Zwischenprodukt) reagieren. Die Reaktionen mit Cl_2 verlaufen ganz analog mit dem einzigen Unterschied, daß das entstehende ICl im Gegensatz zum IF stabil ist. Nach dem gleichen Schema laufen auch die Reaktionen mit CF_3Br ab.

Folgende Kombinationen von Ausgangssubstanzen haben sich als geeignet erwiesen, die gesuchten Interhalogene mit ausreichender Fluoreszenzausbeute zu bilden: NF_3 als Fluor- und CF_3I als Jodquelle für die IF^* -Bildung und CCl_4 als Chlorquelle in Kombination mit CF_3I zur Bildung von ICl^* . Gleiches gilt für die Bildung der Bromide mit CF_3Br als Bromdonator.

E 1.5 Jodchlorid

Vor der Suche nach den Emissionen aller weiteren Interhalogene wurden zunächst die nach dem im nächsten Kapitel beschriebenen Molekülmodell zu erwartenden Emissionswellenlängen berechnet. Dieser Voraussage zufolge sollten die Übergänge von ICl und IF bereits im Sichtbaren bei 447 nm (ICl^*) bzw. 478 nm (IF^*) liegen. Somit war es ohne weiteres möglich, diese Spektren mit Hilfe des oberhalb 400 nm ausreichend empfindlichen OSA-Systems aufzunehmen.

Fig. E 8 zeigt das über einen relativ breiten Bereich von 400 nm bis 440 nm ausgedehnte ICl^* -Emissionsspektrum, dessen Maximum tatsächlich bei 431.3 nm, d.h. nur 3.5 % unterhalb der vorhergesagten Wellenlänge (s.o.) liegt.

Es fällt zunächst die im Vergleich zu den bisher behandelten Halogenen sehr viel regelmäßigere Struktur dieses ICl -Spektrums auf, die, wie sich weiter unten herausstellen wird, als Vibrationsstruktur des unteren elektronischen Zustands zu interpretieren ist.

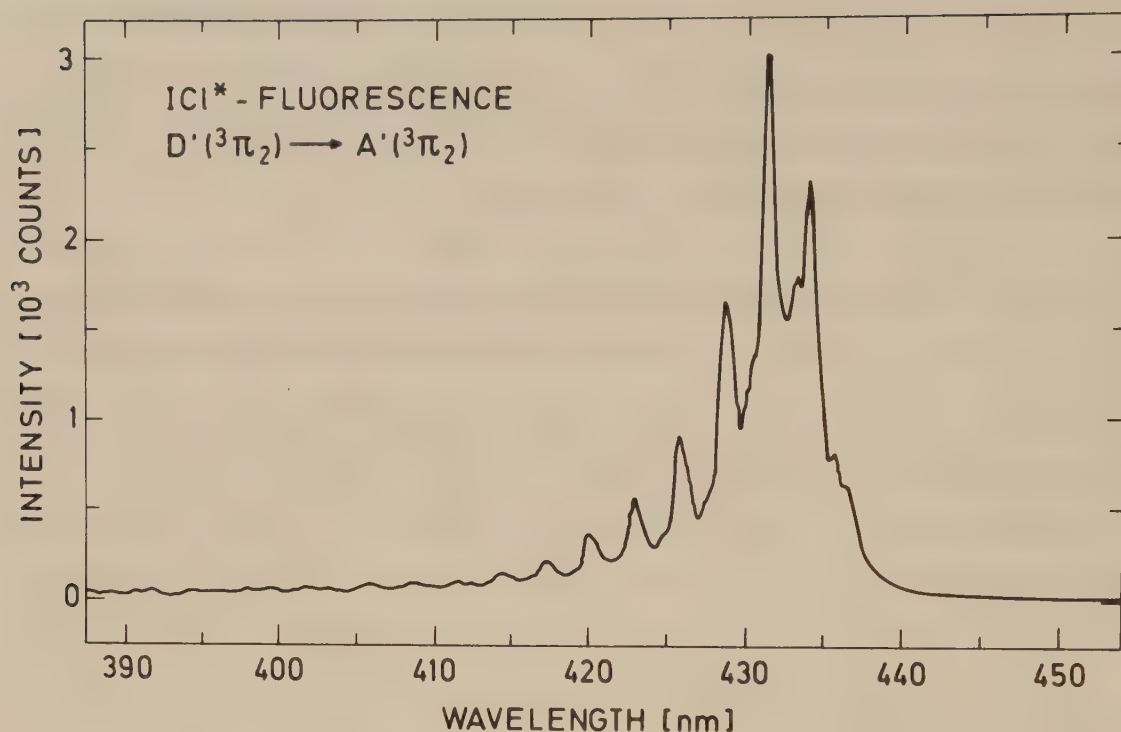


Fig. E 8: ICl*-Fluoreszenzspektrum. 5 mb CCl₄, 5 mb CF₃I, 15 bar Ne, Auflösung 3 Å, 3 Schuß.

Mehr Details sind auf einem mit besserer Auflösung ($\approx 2 \text{ Å}$) aufgenommenen Ausschnitt aus dieser ICl-Emission zu erkennen (Fig. E 9).

Die Banden sind rot schattiert, was wiederum auf eine Abnahme des Gleichgewichtskernabstands beim Übergang zum unteren Niveau hindeutet. Ferner ist neben den in Fig. E 9 mit A bis F gekennzeichneten Banden deutlich noch eine zweite reguläre Serie von Maxima (a bis e) zu erkennen. Aus den in Tabelle E 1 zusammengestellten Wellenlängen und den Term-differenzen ΔG beider Progressionen kann der in Fig. E 10 illustrierte Sachverhalt geschlossen werden.

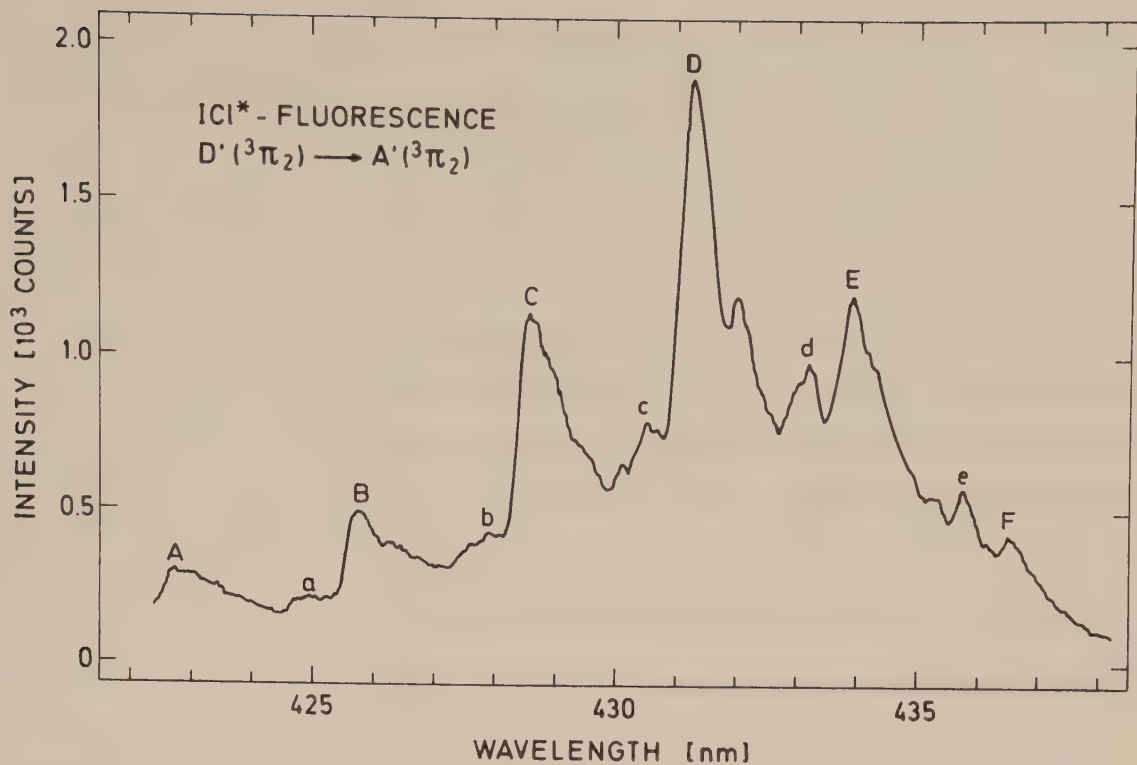


Fig. E 9: ICl*-Fluoreszenzspektrum (Ausschnitt). 5 mb CCl₄, 5 mb CF₃I, 7.5 bar Ar, Auflösung 1.7 Å, 10 Schuß.

Der Abstand benachbarter Banden steigt bei beiden Serien in Richtung zu kürzeren Wellenlängen hin an. Daraus folgt eindeutig, daß die Bandenfolge die Vibrationsstruktur des unteren Niveaus widerspiegelt, denn handelte es sich hierbei um die Vibrationsstruktur des oberen Zustands, dann müßten die Bandenabstände aufgrund der Anharmonizität zu höheren Energien (kürzeren Wellenlängen) hin stattdessen abnehmen.

Durch Vergleich der Termdifferenzen oder besser durch einen graphischen Vergleich findet man, daß mit großer Wahrscheinlichkeit die Übergänge a und C, b und D usw. jeweils auf dem gleichen Vibrationsniveau v' enden. Die beiden Progressionen werden als Emissionen aus den untersten Vibrationsniveaus $v' = 0,1$ des ionisch gebundenen angeregten Zustands

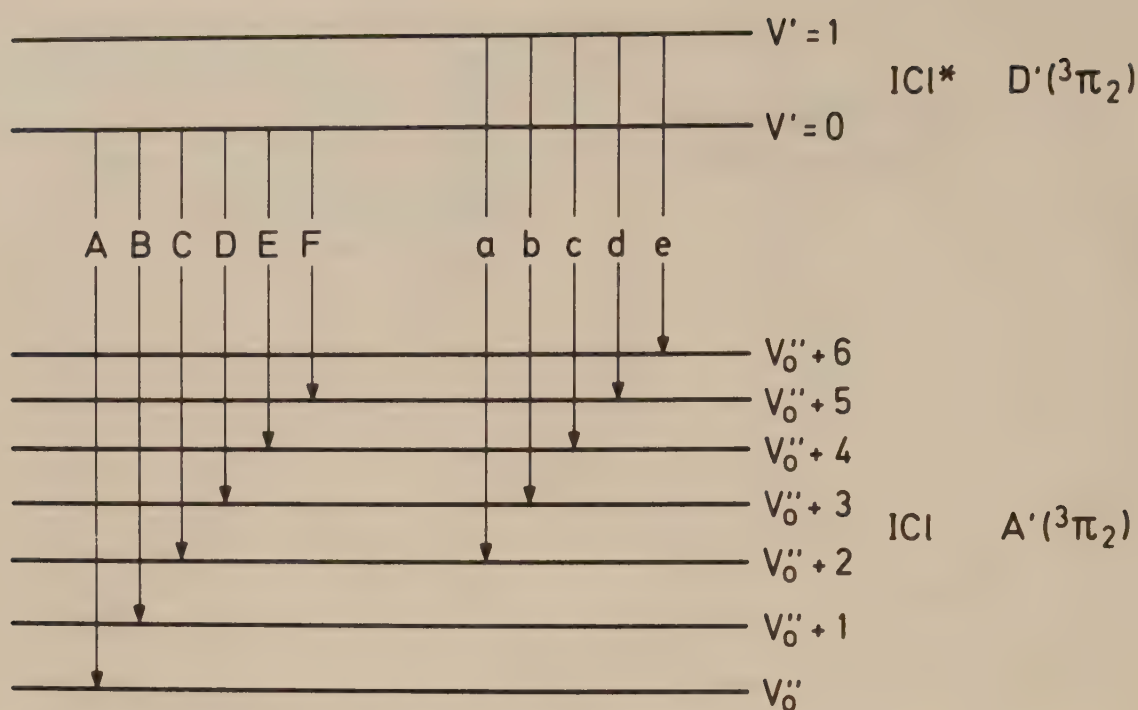


Fig. E 10: Termschema zur Erläuterung des ICl*-Fluoreszenzspektrums (Fig. E 9).

Tabelle E 1:

Bande	$\lambda[\text{nm}]$	$\Delta G [\text{cm}^{-1}]$	Bande	$\lambda[\text{nm}]$	$\Delta G [\text{cm}^{-1}]$
A	422.73		a	425.03	
B	425.76	168.7	b	427.87	155.9
C	428.54	152.1	c	430.50	142.6
D	431.25	146.6	d	433.21	145.3
E	433.92	134.0	e	435.75	134.9
F	436.53	137.9			

von ICl interpretiert. Mit dieser Annahme ergibt sich für das Vibrationsquant von ICl* $\omega_e = 184 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$. Ein Vergleich mit dem aus einer ICl*-Potentialkurve (vgl. Kap. E 2.2) berechneten Wert $\omega_e = 220 \text{ cm}^{-1}$ für I $^{35}\text{Cl}^*$ (bzw. $\omega_e = 216 \text{ cm}^{-1}$ für I $^{37}\text{Cl}^*$) läßt diese Zahl plausibel erscheinen. Die Energiedifferenzen zwischen den in Tabelle E 1 aufgelisteten Vibrationstermen des unteren Zustands bewegen sich im Bereich zwischen 135 cm^{-1} und 170 cm^{-1} . Leider werden Übergänge in die untersten Schwingungszustände bis $v'' = 0$ nicht beobachtet. Nur diese Banden würden es ermöglichen, Molekülkonstanten des unteren elektronischen Zustands zu bestimmen.

Wie sich erst im Verlauf dieser Arbeit herausstellte, haben Huestis et al. in dem bereits erwähnten Laborbericht /36/ ebenfalls ein ICl-Fluoreszenzspektrum veröffentlicht, das mit dem im Fig. E 8 wiedergegebenem Spektrum praktisch identisch ist. Huestis et al. haben anhand dieses Spektrums Molekülkonstanten für die beiden an dem Übergang beteiligten Zustände berechnet. Ihr Vergleich dieser Konstanten mit den spektroskopischen Daten der bisher bekannten Zustände von ICl /52/ deutet an, daß keiner dieser Zustände an der 430 nm-Emission beteiligt ist. (Der $A'(^3\pi_2)$ -Zustand ist experimentell bislang nicht bekannt.) Angesichts der experimentellen Befunde darf jedoch mit Sicherheit davon ausgegangen werden, daß es sich bei dem im Bereich um 430 nm emittierenden Molekül um ICl handelt, denn dieses charakteristische Spektrum wird nur beobachtet wenn gleichzeitig ein Chlor- und ein Joddonatormolekül bzw. ICl selbst in der elektronenstrahlgepumpten Gasmischung enthalten ist. Eine Anregung der jeweiligen Halogendonatormoleküle allein ergibt nur die Emission des entsprechenden homonuklearen Halogens (Cl_2^* bzw. I_2^*).

E 1.6 Jodfluorid

Noch regelmäßiger als das ICl^* -Spektrum ist die IF^* -Emission strukturiert (Fig. E 11).

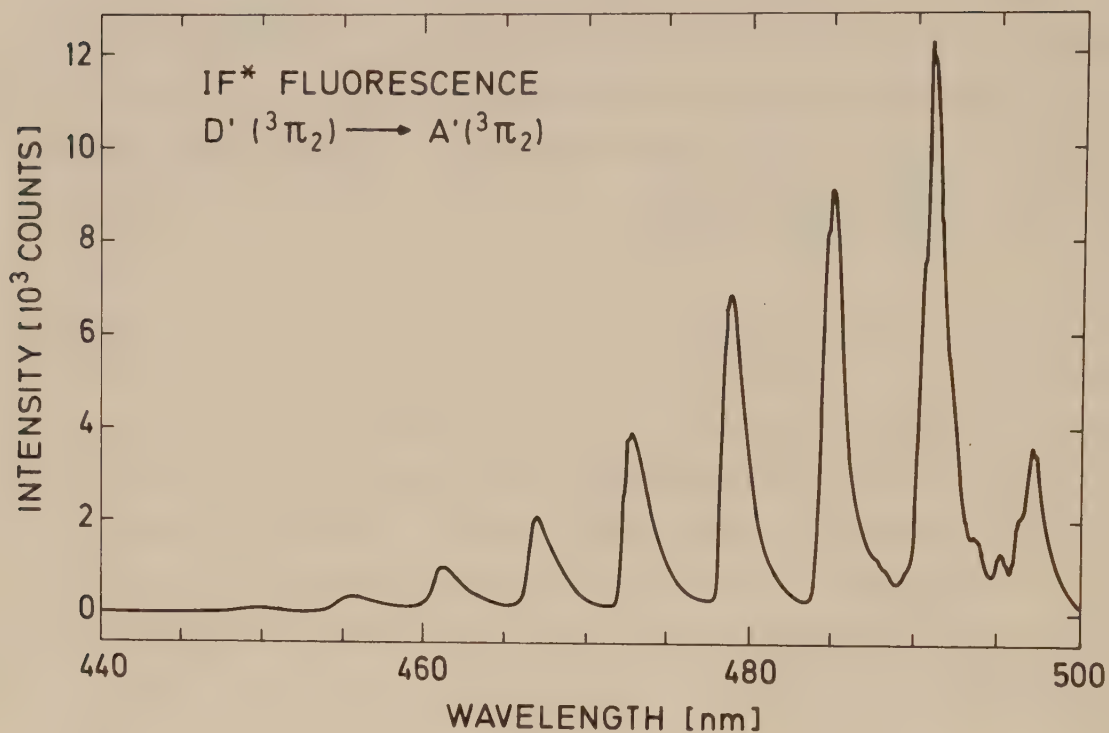


Fig. E 11: IF^* -Fluoreszenzspektrum. 5 mb NF_3 , 5 mb CF_3I , 15 bar Ne, Auflösung 3 Å, 3 Schuß.

Zweierlei spricht auch in diesem Fall dafür, daß die Banden Übergängen aus $v' = 0$ des oberen Niveaus in höhere Vibrationszustände des unteren Niveaus entsprechen. Erstens wächst der Bandenabstand zu kürzeren Wellenlängen hin von ca. 255 cm^{-1} auf 265 cm^{-1} an, was nur mit der Anharmonizität des unteren Zustands erklärt werden kann. Zweitens sind die relativen Intensitäten der Banden untereinander völlig unabhängig vom Puffergasdruck über den gemessenen Bereich von 1 bis 20 Atmosphären. Bei einer Emission aus

verschiedenen v' -Zuständen des oberen Niveaus sollten sich die Intensitätsverhältnisse jedoch mit schnellerer Vibrationsrelaxation ändern. Beobachtet wird aber nur ein Verschwinden der bei 493 nm und 496 nm liegenden Banden mit wachsendem Puffergasdruck, die somit sicher als Emissionen aus höheren Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten IF^* interpretiert werden können. Bestätigt werden diese Überlegungen auch durch die gute Übereinstimmung des experimentellen IF^* -Spektrums mit einem für eine Vibrationsstemperatur von 300 K theoretisch berechneten Spektrum (vgl. Abschnitt E 2.4).

Aus der Anzahl der in Fig. E 11 beobachteten Banden folgt, daß der Übergang mit der höchsten Intensität bei 490.81 nm mindestens auf $v'' = 7$ (d.h. fast 10 KT über dem Schwingungsgrundzustand), wahrscheinlich aber sogar noch erheblich höher endet. Sofern die Vibrationsrelaxation des unteren Niveaus nicht abnorm langsam verläuft und dadurch zu "bottlenecking" führt, sollte daher der hier betrachtete Übergang weitgehend homogen verbreitert sein. Jodmonofluorid sollte sich demzufolge als ein vielversprechender Laserkandidat erweisen, bei dem es gelingen müßte, einen Großteil der gespeicherten Energie auf der 491.8 nm-Bande ausschließlich vom Schwingungsgrundzustand des angeregten IF^* zu extrahieren. Tatsächlich konnte im Rahmen dieser Arbeit auch an diesem zweiten Interhalogenmolekül Laseremission demonstriert werden (vgl. Abschnitt G 2).

E 1.7 Die Halogenbromide

Die noch ausstehenden Interhalogene, allesamt Bromide, wurden in der vorliegenden Arbeit aus technischen Gründen (vgl. Abschnitt E 1.4) weniger eingehend untersucht. Primär ging es im Zusammenhang mit den Bromiden vielmehr darum, zu demonstrieren, daß der elektronische Übergang von einem ionisch gebundenen oberen Zustand auf ein kovalent gebundenes unteres Niveau (höchstwahrscheinlich $A'^3\pi_2$) bei sämtlichen zweiatomigen Halogenmolekülen die dominierende Emission in einer elektronenstrahlgepumpten Halogen/Edelgasmischung darstellt und daß somit sämtliche heteronuklearen Halogene neben den bereits bekannten Systemen $F_2 \dots I_2$ als potentielle Laserkandidaten charakterisiert werden können. Zweitens sollten auch die Emissionswellenlängen der Bromide experimentell ermittelt werden, um die mit Hilfe eines semiklassischen Modells (Abschnitt E 2.2) berechneten Vorhersagen auch für diese Moleküle auf ihre Richtigkeit überprüfen zu können. Eine Variation der Halogendonatormoleküle sowie eine systematische Optimierung der Gaszusammensetzung wurde nicht versucht.

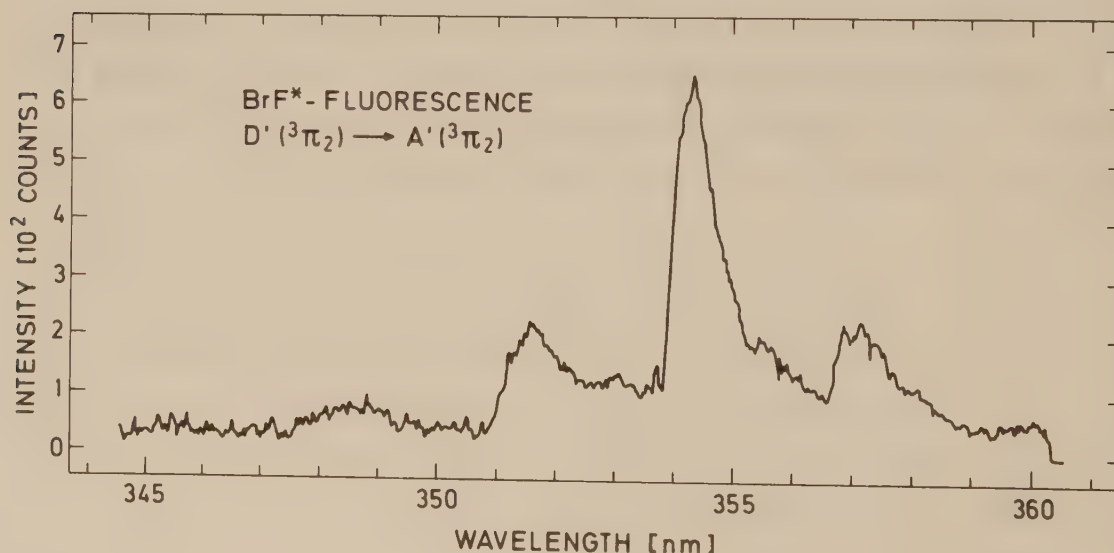


Fig. E 12: BrF*-Fluoreszenzspektrum. 10 mb NF₃, 10 mb CF₃Br, 20 bar Ne, Auflösung 1.7 Å, 10 Schuß.

Das BrF^* -Fluoreszenzspektrum (Fig. E 12) besteht aus einem ebenfalls rotschattierten Bandensystem mit der intensivsten Bande bei 354.34 nm. Der zu kürzeren Wellenlängen hin von 213 auf 226 Wellenzahlen zunehmende Bandenabstand zeigt wiederum eindeutig, daß diese Bandenstruktur durch Übergänge von $v' = 0$ auf mehrere hochliegende Schwingungsniveaus v'' des kovalent gebundenen unteren elektronischen Zustands zustandekommt. Auch in diesem Fall ist, da Übergänge in $v'' = 0$ nicht beobachtet werden, eine eindeutige Identifizierung des unteren Molekülzustands anhand seiner spektroskopischen Konstanten nicht ohne weiteres möglich.

Besonders auffallend an dem BrF^* -Spektrum ist die Tatsache, daß ca. 50 % der insgesamt abgestrahlten Energie in der 354.3 nm-Bande konzentriert sind. Diese starke Variation des Franck-Condon-Faktors mit v'' kann qualitativ durch folgendes Bild erklärt werden. Die beobachteten Übergänge aus $v' = 0$ enden bei relativ großen Kernabständen, d.h. bereits in dem flacher verlaufenden Teil der Potentialkurve des unteren Zustands. Infolgedessen variiert die Lage des klassischen Umkehrpunktes und damit die Übergangswahrscheinlichkeit stärker mit v'' als das bei Übergängen in den steiler verlaufenden Bereich der kovalenten Potentialkurve der Fall ist.

Sofern es gelingt, durch eine geeignete Auswahl der Fluor- und Brom-Donatormoleküle die bisher erzielten Dichten angeregter BrF^* -Zustände noch zu steigern, sollte es also leicht möglich sein, auf diesem BrF -Übergang auch Lasertätigkeit zu beobachten, denn die Entleerung des unteren Laserniveaus durch Vibrationsrelaxation sollte aus den eben erwähnten Gründen schnell erfolgen. Über ein erfolgreiches BrF -Laserexperiment wird in Abschnitt G 3 berichtet.

Das Fluoreszenzspektrum von BrCl^* (Fig. E 13) zeigt im wesentlichen die gleichen Merkmale wie alle übrigen Interhalogenspektren. Der Abstand der (wiederum rot schattierten) Banden nimmt zu kürzeren Wellenlängen hin sogar noch schneller zu (von 135 cm^{-1} auf 183 cm^{-1}) als das beim BrF der Fall war. Qualitativ läßt sich daraus schließen, daß

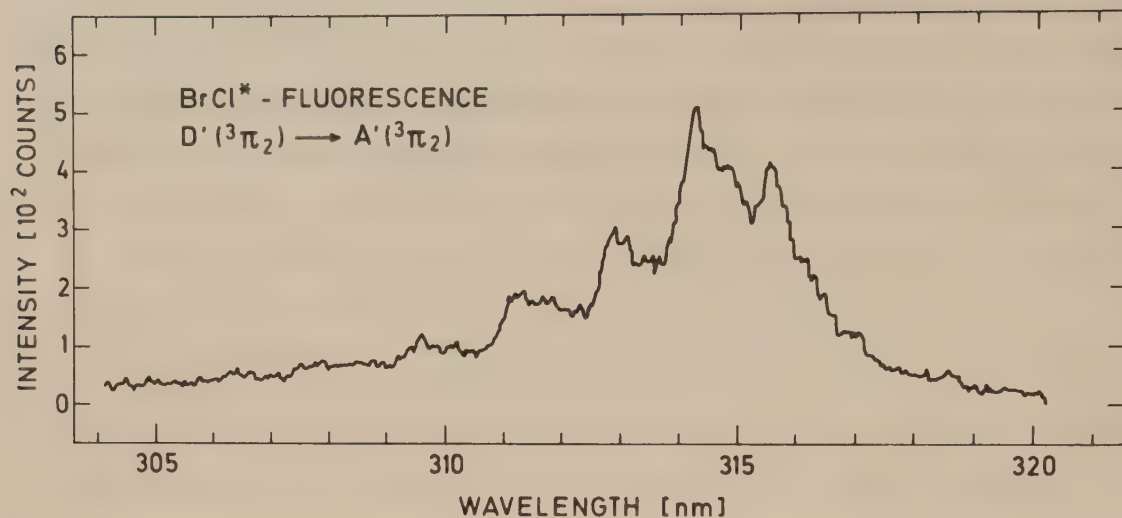


Fig. E 13: BrCl*-Fluoreszenzspektrum. 5 mb Cl₂, 5 mb CF₃Br, 10 bar Ne, Auflösung 1.7 Å, 10 Schuß.

der beobachtete Übergang im BrCl vergleichsweise dicht unterhalb der Dissoziationsgrenze des kovalenten unteren Niveaus (A' ³π₂) endet, d.h. in einem Bereich relativ großer Anharmonizität.

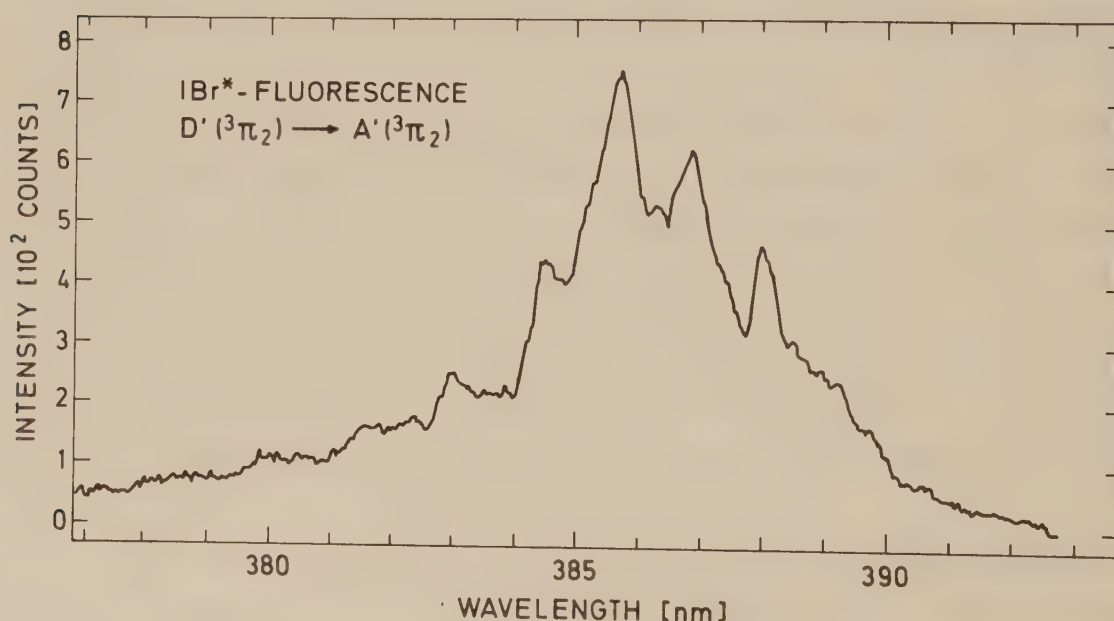


Fig. E 14: IBr*-Fluoreszenzspektrum, 10 mb CF₃I, 10 mb CF₃Br, 20 bar Ne, Auflösung 1,7 Å, 10 Schuß.

Das letzte unter den Interhalogenspektren, die IBr^* -Emission mit ihrem Maximum bei 385.7 nm (Fig. E 14), ähnelt in seiner Form sehr der unter gleichen Bedingungen (jedoch ohne CF_3I -Zusatz) gemessenen Br_2^* -Fluoreszenz bei 292 nm (hier nicht wiedergegeben). Eine Abschattierung der Banden ist im Fall des IBr nicht eindeutig zu erkennen, was u.U. auf eine nicht aufgelöste Überlappung mehrerer Bandensysteme zurückzuführen ist. Für diese Vermutung spricht auch die Tatsache, daß ein konstanter bzw. zu kürzeren Wellenlängen hin monoton anwachsender Bandenabstand aus der Lage der im IBr -Spektrum erkennbaren Intensitätsmaxima nicht ableitbar ist.

E 2 Ein semiklassisches Molekülmodell

E 2.1 Vorbemerkung

Ein sehr wesentliches, aber bislang insgesamt nur unbefriedigend gelöstes Problem stellt die exakte Identifizierung der an dem Laserübergang in zweiatomigen Halogenmolekülen beteiligten elektronischen Zustände dar. Andere Autoren haben zu dieser Frage eine Reihe verschiedener und z.T. kontroverser Vorschläge abgegeben /11,20-22,45,53-56/. Übereinstimmung herrscht insofern, als allgemein davon ausgegangen wird, daß die Laserübergänge in allen zweiatomigen Halogenmolekülen vom gleichen Typ sind und von dem niedrigsten ionisch gebundenen oberen Niveau zu einem kovalent gebundenen unteren Zustand stattfinden.

In Fig. E 15 sind die in diesem Zusammenhang interessierenden Potentialkurven eines homonuklearen Halogenmoleküls illustriert. Es handelt sich hierbei um diejenigen Zustände, die nach qualitativen Betrachtungen von Mulliken /22/ gebunden sein sollten. Aus energetischen Gründen kommt für das untere Laserniveau nur einer der folgenden kovalenten Zustände in Frage: $B(^3\pi_{0+})$, $A(^3\pi_{1u})$ oder $A'(^3\pi_{2u})$.

Die bislang genaueste spektroskopische Analyse dieser Übergänge wurde von Tellinghuisen /25,26/ an den homonuklearen Systemen Br_2 und I_2 durchgeführt. Das wesentliche Ergebnis seiner Arbeit ist die eindeutige Identifizierung des unteren Laserniveaus. Hierzu wurden hochaufgelöste Fluoreszenzspektren dieser in einer Hochfrequenzentladung angeregten Moleküle unter Verwendung isotopenreiner Halogene aufgezeichnet. Über eine Vibrationsanalyse wurden daraus die Molekülkonstanten der an dem Übergang beteiligten Zustände bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten konnte Tellinghuisen sowohl den $B(^3\pi_{0+})$ - als auch den $A(^3\pi_{1u})$ -Zustand mit Sicherheit von einer Beteiligung an den jeweiligen Laserübergängen ausschließen. Entsprechendes deutet sich auch im Fall des ICl an (vgl. Abschnitt E 1.5 und /36/).

Das untere Laserniveau kann demzufolge nur noch der verbleibende $A'(^3\pi_{2u})$ -Zustand sein. Leider liegen zur Zeit für keines der zweiatomigen Halogenmoleküle ausreichende spektroskopische Informationen über diesen Zustand vor /52,57/, um einen positiven Beweis führen zu können (vgl. die Fußnote am Ende von Seite 48).

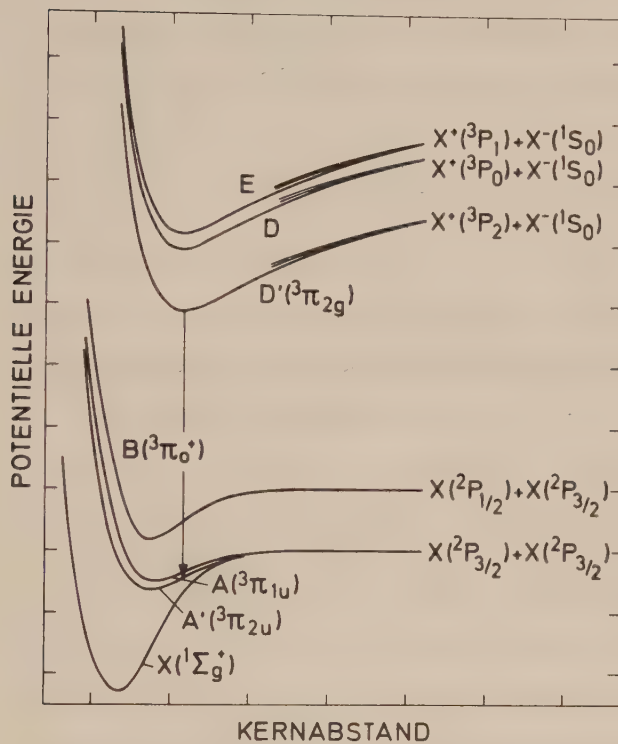


Fig. E 15:
Schematische Darstellung der Potentialkurven gebundener Zustände eines zweiatomigen homonuklearen Halogenmoleküls X_2 . Der senkrechte Pfeil stellt den ionisch zu kovalenten Laserübergang dar (nach /26/).

Das obere Laserniveau ist mit großer Wahrscheinlichkeit der ionisch gebundene $D'(^3\pi_{2u})$ -Zustand /22,25,26,36/ (vgl. Fig. E 15). Qualitative Überlegungen unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Wechselwirkung haben ergeben, daß dieser der niedrigste aller ionischen Zustände sein wird, der unter stoßbedingten Bedingungen dann auch am stärksten bevölkert sein sollte /19/. Auch diese Zustände sind bisher bei keinem zweiatomigen Halogenmolekül im Bereich des Potentialminimums spektroskopisch untersucht worden. Angaben über deren energetische Lage sowie über die Gleichgewichtskernabstände sind bisher nicht publiziert /52,57,58/.

Alle bisher angestellten Überlegungen gelten in dieser Form streng genommen nur für homonukleare Halogene. Bei den Interhalogenmolekülen entfällt die Unterscheidung zwischen "gerade"- und "ungerade" Zuständen. Als Folge davon tritt bei diesen Molekülen in dem Potentialkurvenschema eine vermiedene Kreuzung auf zwischen dem gebundenen $B(3\pi_0+)$ - und dem repulsiven, diabatisch mit den Grundzustandsatomen ($2p_{3/2}$) korrelierten $Y(0^+)$ Zustand /59/, was aber auf die folgenden Überlegungen keinerlei Auswirkungen hat. Abgesehen davon sollte alles bisher über den ionisch zu kovalenten Übergang Gesagte auch für Interhalogene seine Gültigkeit behalten.

Anmerkung:

So sehr diese mangelnde Kenntnis des unteren Niveaus im Zusammenhang mit der Halogenlaser-Entwicklung als unbefriedigend empfunden werden muß, so ist doch umgekehrt gerade durch die Beobachtung erlaubter Übergänge aus dem ionisch gebundenen oberen Laserniveau erstmals ein experimenteller Zugang zur Spektroskopie dieser $A'(3\pi_2)$ -Zustände geschaffen worden. In diesem Zusammenhang konnte im Abschnitt E 1 zweierlei gezeigt werden: Erstmals bietet sich dieser Weg auch bei heteronuklearen Halogenmolekülen an, bei denen erwartungsgemäß die entsprechenden Übergänge ebenfalls beobachtet wurden. Zweitens spiegeln die Fluoreszenzspektren insbesondere bei allen schweren Interhalogenen (nicht bei ClF) im wesentlichen nur die Schwingungsstruktur des unteren A' -Zustands wieder. Deren Analyse sollte sich daher relativ einfach gestalten.

E 2.2 Modellrechnung

Noch vor der experimentellen Untersuchung der Emissionen heteronuklearer Halogenmoleküle (vgl. Abschnitt E 1.3 bis E 1.7) wurde im Rahmen dieser Arbeit der Versuch unternommen, die Emissionswellenlängen der entsprechenden ionisch zu kovalenten Übergänge vorherzusagen. Hierzu werden folgende Zahlenwerte benötigt: der Gleichgewichtskernabstand R_e , das Potentialminimum $V_{D'}(R_e)$ und das Vibrationsquant für den oberen ionisch gebundenen $D'(^3\pi_2)$ -Zustand sowie die energetische Lage $V_{A'}(R_e)$ der Potentialkurve des kovalent gebundenen unteren $A'(^3\pi_2)$ -Zustands bei dem Gleichgewichtskernabstand R_e des oberen Niveaus (vgl. Fig. E 15).

Der Energiedifferenz $\Delta E = V_{D'}(R_e) + 1/2 \hbar\omega_e - V_{A'}(R_e)$ entspricht dann die Wellenlänge $\lambda = hc / \Delta E$ eines senkrechten Franck-Condon-Übergangs aus dem Schwingungsgrundzustand $v' = 0$ des oberen Niveaus.

Da über die Potentialkurven der $A'(^3\pi_2)$ -Zustände zweiatomiger Halogene selbst keinerlei Informationen vorliegen, wurden näherungsweise die entsprechenden Zahlenwerte für die spektroskopisch besser bekannten und eng benachbarten $A(^3\pi_1)$ -Zustände eingesetzt. Ab initio-Rechnungen, die bislang nur relativ ungenaue Absolutwerte liefern, deuten dennoch an, daß der durch diese Näherung $V_{A'}(R_e) \approx V_A(R_e)$ eingeführte Fehler maximal $50 \text{ meV} = 400 \text{ cm}^{-1}$ beträgt /28/. Im Vergleich zu der Ungenauigkeit bei der Berechnung der Potentialminima $V_{D'}(R_e)$ der oberen Niveaus (s.u.) fällt dieser Fehler aber kaum ins Gewicht.

Keine Möglichkeit, auch nur näherungsweise auf bekannte Daten zurückzugreifen, besteht wie gesagt bei der Behandlung der oberen Zustände. In diesem Fall ist eine Berechnung der Potentialkurven unumgänglich. Da quantenchemische ab initio-Rechnungen weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würden, galt es, eine möglichst einfache Metho-

de zu finden, die mit geringem mathematischen Aufwand die gesuchten Potentialkurven dennoch mit befriedigender Genauigkeit wiedergibt. Daß dies, wie im folgenden gezeigt wird, tatsächlich möglich ist, liegt an dem ionischen Charakter der Bindung. In diesem Fall ist die attraktive Kraft zwischen beiden Halogenionen im wesentlichen durch die langreichweitige Coulombanziehung gegeben. Erst bei kleineren Kernabständen werden kovalente Kräfte wirksam. Vernachlässigt man deren attraktiven Anteil (sofern überhaupt vorhanden) gegenüber der im vorliegenden Fall dominierenden Coulombwechselwirkung, dann bleibt nur noch ein repulsiver Beitrag zu berücksichtigen, der insbesondere bei kleinen Kernabständen ($0.7 \text{ \AA} < r < 3 \text{ \AA}$) in guter Näherung durch eine Exponentialfunktion in der sogenannten Born-Mayer-Form /60/ wiedergegeben werden kann /61/. Überlegungen dieser Art haben zur Formulierung des Rittner-Potentials geführt /62/. In seiner einfachsten Form lautet dieses:

$$V(r) = A \cdot e^{-br} - \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} + C \quad (\text{E } 1)$$

Ohne Berücksichtigung von Ion-Dipol-Termen und Termen höherer Ordnung beschreibt es den exponentiell verlaufenden repulsiven Anteil sowie den attraktiven Coulombanteil des Potentials. Die Konstante C sorgt für die korrekte Lage der Asymptote. (Bei allen Rechnungen und graphischen Darstellungen in dieser Arbeit wird die potentielle Energie der unendlich weit getrennten Halogenatome im Grundzustand ($^2P_{3/2}$) gleich Null gesetzt.) Für das aus den Grundzustandsionen $X^+(^3P_2)$ und $Y(^1S_0)$ gebildete Molekül X^+Y^- ist C demnach das Ionisationspotential von X (IP_X) vermindert um die Elektronenaffinität von Y (EAY). Dieser einfache analytische Ausdruck hat sich bei der Beschreibung der Alkalihalogenide sehr gut bewährt /62,63/. Die ersten Abschätzungen der Emissionswellenlängen von Edelgashalogenid-Excimeren durch Ewing und Brau wurden auch mit ähnlichen Überlegungen und unter Ausnutzung der Analogie zu den fast isoelektronischen

Alkalihalogeniden durchgeführt /6/. Es lag daher nahe, diesen Ansatz auf die ebenfalls ionisch gebundenen oberen Niveaus zweiatomiger Halogen-Lasermoleküle anzuwenden. Die Born-Mayer-Parameter A und b in dem repulsiven Potentialterm sind von Abrahamson durch Anpassung einer Exponentialfunktion an die für homonukleare Moleküle berechneten interatomaren Potentiale bestimmt worden /61/. Für die Berechnung dieser Potentiale wurden die mit Hilfe des quantenstatistischen Thomas-Fermi-Dirac-Modells gewonnenen radialen Elektronendichteverteilungen angesetzt /64/. Dieses statistische Modell ist naturgemäß besonders gut für die Beschreibung von Systemen mit großer Elektronenzahl geeignet. Es ist daher zu erwarten, daß die daraus abgeleiteten Potentialkurven die tatsächlichen Verhältnisse bei den schweren Halogenen besser wiedergegeben werden. In der Tat hat sich bei der Behandlung der Alkalihalogenide gezeigt, daß die Fluoride fester gebunden sind und kleinere Kernabstände besitzen als mit Hilfe des Rittnerpotentials berechnet wurde /36/.

Positive Halogenionen sind isoelektronisch zu den jeweils im Periodensystem voraufgehenden Elementen der VI. Hauptgruppe, während negative Halogenionen die abgeschlossenen Orbitale der nachfolgenden Edelgase besitzen. Der exponentielle Term des Rittnerpotentials ist deswegen noch dahingehend zu modifizieren, daß die von Abrahamson für den homonuklearen Fall angegebenen Konstanten A und b zur Berechnung der Potentiale der den Edelgas-Chalkogeniden ähnlichen ionisch gebundenen Halogene herangezogen werden können. Das ist in einfacher Weise durch den Ansatz:

$$V_{XY} = (V_{XX} \cdot V_{YY})^{1/2} \quad (E\ 2)$$

möglich /61,65/. Die dadurch eingeführten Fehler liegen in der Regel weit unter 1 % /66/. Die endgültige Form des Rittnerpotentials für homo- und heteronukleare ionisch gebundene Halogenmoleküle X^+Y^- ist demnach durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$V(r) = \sqrt{A_{X^+} \cdot A_{Y^-}} \cdot e^{-\frac{1}{2}(b_{X^+} + b_{Y^-})r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + IP_X - EA_Y \quad (E 3)$$

Durch Einsetzen der in /61/ tabellierten Werte für die Born-Mayer-Parameter A und b sowie der Ionisationspotentiale IP /67/ und Elektronenaffinitäten EA /68/ wurden die Potentialkurven der mit den Grundzustandsionen X^+ ($3p_2$) und Y^- ($1s_0$) korrelierten oberen Niveaus für sämtliche homo- und heteronuklearen Halogenmoleküle berechnet. Daraus können numerisch der Gleichgewichtskernabstand R_e und die Bindungsenergie D_e bestimmt werden. Das Vibrationsquant $\hbar \omega_e$ kann ebenfalls direkt angegeben werden:

$$\hbar \omega_e = \hbar \sqrt{\left. \frac{d^2 V}{dr^2} \right|_{R_e}} / \mu \quad (E 4)$$

$$= \frac{\hbar}{2} \sqrt{\left[(A_{X^+} \cdot A_{Y^-}) \frac{1}{2} \cdot (b_{X^+} + b_{Y^-})^2 \cdot e^{-\frac{1}{2}(b_{X^+} + b_{Y^-})R_e} - \frac{2e^2}{\pi \epsilon_0 R_e^3} \right] / \mu}$$

wobei $\mu = \frac{m_X \cdot m_Y}{m_X + m_Y}$ die reduzierte Masse des Moleküls ist.

Auch die anharmonische Korrektur /69/

$$x_e = \frac{5}{48} \hbar \frac{\left(\left. \frac{d^3 V}{dr^3} \right|_{R_e} \right)^2}{\sqrt{\left(\left. \frac{d^2 V}{dr^2} \right|_{R_e} \right)^5 \cdot \mu}} \quad (E 5)$$

läßt sich unmittelbar aus diesem Potential ableiten.

Fig. E 16 zeigt am Beispiel Chlormonofluorid die mit diesem Modell berechnete ClF*-Potentialkurve und den UV-Laserübergang bei 285 nm.

Zusätzlich ist in Fig. E 16 die ebenfalls berechnete Rittner-Potentialkurve des mit den ladungsinvertierten Ionen Cl^- ($1s$) und F^+ ($3p_2$) korrelierten, ionisch gebundenen, hochangeregten Zustands $\text{ClF}^{**} = \text{Cl}-\text{F}^+$ eingezeichnet. Die Emissionswellenlänge eines optischen Übergangs aus diesem Niveau in den $\text{A}'(^3\pi_2)$ -Zustand sollte den Rechnungen zufolge bei 146 nm liegen. In der Tat wird bei der Anregung einer $\text{He}/\text{F}_2/\text{Cl}_2$ -Mischung eine schwache Emission bei 147.8 nm beobachtet. Inwieweit diese Emission tatsächlich auf die Bildung von ClF^{**} zurückzuführen ist, wurde allerdings nicht näher untersucht. Nach den weiter unten zur Stoßdesaktivierung angestellten Überlegungen sollte ClF^{**} jedoch sehr schnell in $\text{F} + \text{Cl}^*$ ($4s\ ^4p_{5/2-1/2}$) zerfallen. Hinweise darauf konnten experimentell auch beobachtet werden (vgl. Abschnitt F 3.5).

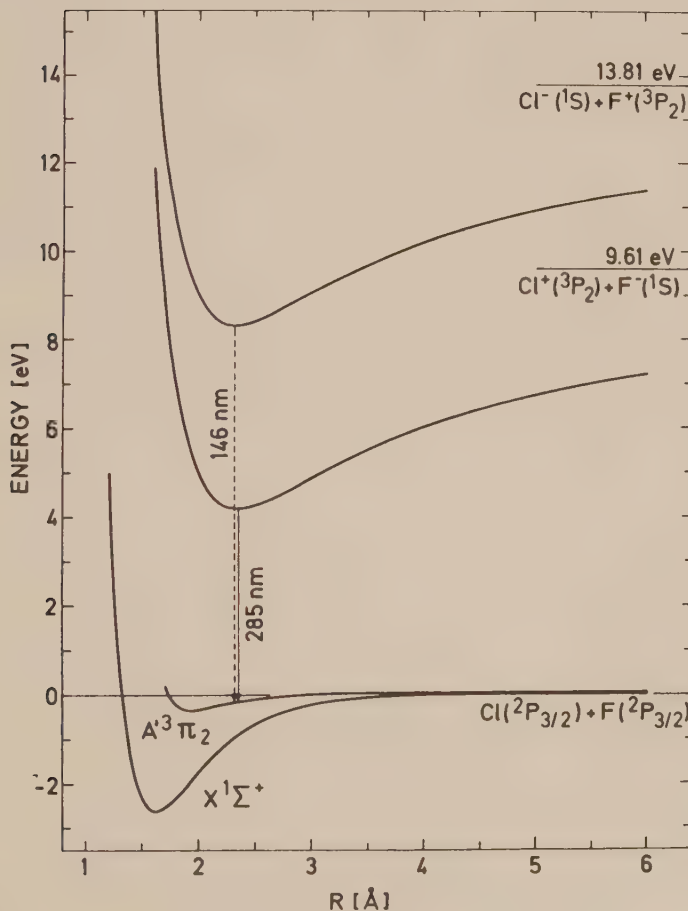


Fig. E 16:
Vereinfachtes Potentialkurvenschema von ClF . Die beiden oberen Kurven sind die berechneten Rittnerpotentiale für ClF^* und ClF^{**} . Für den A' -Zustand wurde näherungsweise die Kurve aus /59/ übernommen. Der Grundzustand ist ein an die Daten von /52/ angepaßtes Morse-Potential.

Molekül	D_e [eV]	R_e [Å]	$\hbar\omega_e$ [cm ⁻¹]	$V_D(R_e)$ [eV]	$V_A(R_e)$ [meV]	ΔE [eV]	$\lambda_{\text{calc.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{exp.}}$ [nm]	$\Delta\lambda/\lambda$ [%]
F ₂	5.946	2.121	509	8.075	- 41 /44/	8.149	152.1	157.63	- 3.5
Cl ₂	5.054	2.543	314	4.340	-342 /70/	4.702	263.3	257.73	+ 2.2
Br ₂	4.361	2.992	271	4.115	-125 /71/	4.250	291.7	292.0	- 0.1
I ₂	4.068	3.229	131	3.325	-133 /72,28/	3.465	357.8	342.4	+ 4.5
CLF	5.439	2.345	406	4.171	-153 /59/	4.348	285.0	284.41	+ 0.2
BrCl	4.665	2.778	243	3.560	-200	3.775	328.4	314.2	+ 4.5
BrF	5.001	2.575	332	3.439	-110 /73/	3.569	347.3	354.33	- 2.0
IBr	4.216	3.105	154	2.874	-249 /74/	3.133	395.8	385.7	+ 2.6
ICl	4.490	2.899	220	2.350	-406 /72,52/	2.769	447.5	431.29	+ 3.8
IF	4.803	2.694	307	2.252	-320 /75/	2.591	478.3	490.81	- 2.5

Tabellle E 2

In Tabelle E 2 sind die mit diesem Potentialmodell berechneten Daten für alle zweiatomigen Halogenmoleküle aufgelistet. Für die potentielle Energie $V_{A'}(R_e)$ des unteren $A'(^3\pi_2)$ -Zustandes bei dem Gleichgewichtsabstand des oberen D' -Niveaus wurden außer bei Cl_2 und I_2 näherungsweise die entsprechenden Werte der dicht benachbarten $A(^3\pi_1)$ -Zustände aus den dahinter angegebenen Quellen eingesetzt. Bei ClF wurde als beste verfügbare Näherung die Energie des $B(^3\pi_0+)$ -Zustands verwendet. Der Wert $V_{A'}(R_e)$ von $BrCl$ konnte nur grob geschätzt werden. Spalte 7 enthält die Energiedifferenzen

$$\Delta E = V_{D'}(R_e) + \frac{1}{2} \hbar \omega_e - V_{A'}(R_e) \quad (E\ 6)$$

für vertikale Übergänge aus dem Schwingungsgrundzustand des oberen D' -Niveaus in den dabei erreichbaren höheren Schwingungszustand des unteren A' -Niveaus. Die Vibrationsquanten $\hbar \omega_e$ wurden für die jeweils häufigste Isotopenkombination berechnet. Aus der Differenz zwischen dem berechneten Gleichgewichtskernabstand des oberen Niveaus und dem näherungsweise eingesetzten Wert für den $A(^3\pi_1)$ -Zustand läßt sich sofort auf die Abschattierung der Fluoreszenzbanden schließen. Für F_2 sagt dieses Modell eine Abschattierung zu kürzeren Wellenlängen voraus, bei Cl_2 sind beide Gleichgewichtsabstände etwa gleich und bei allen übrigen Halogenmolekülen ist demzufolge eine Rotschattierung zu erwarten - in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Kapitel E 1).

Eine Abschätzung der in den berechneten Potentialkurven enthaltenen Fehler ist mangels geeigneter theoretischer oder experimenteller Vergleichsdaten schwierig. Die größte Fehlerquelle ist zweifellos der exponentielle Born-Mayer-Anteil des Rittnerpotentials. Dessen Wert bei den berechneten Gleichgewichtskernabständen bewegt sich zwischen den Grenzen 0.4 eV für I_2^* und 0.8 eV für F_2^* und beträgt auch in allen übrigen Fällen nur etwa 10 % der berechneten Übergangsenergie ΔE (vgl. Tabelle E 2). Eine grobe Fehlerabschätzung durch Verdopplung und Halbierung des repulsiven

Born-Mayer-Terms ergibt für alle Halogenmoleküle eine Änderung des Gleichgewichtskernabstands von $\Delta R_e = \pm 0.24 \text{ \AA}$. Die Variation des Potentialminimums liegt zwischen $\pm 0.27 \text{ eV}$ für I_2^* und $\pm 0.60 \text{ eV}$ für F_2^* . Bezogen auf die Übergangsenergien ΔE (vgl. Tabelle E 2) betragen diese Fehler 7.5 % bis 9.5 %.

Daß die Übergangsenergien tatsächlich mit größerer Genauigkeit vorhergesagt werden konnten, zeigt ein Vergleich der berechneten Wellenlängen $\lambda = hc / \Delta E$ mit den experimentellen Werten (vgl. Tabelle E 2).

Daß die für den F_2^* -Übergang berechnete Wellenlänge deutlich zu klein ist, läßt sich, wie bereits erwähnt, qualitativ damit erklären, daß der Ionenradius des F^- -Ions in Wirklichkeit kleiner ist als mit dem Thomas-Fermi-Modell berechnet wird. Infolgedessen liefert das Rittnerpotential einen zu großen Bindungsabstand und somit eine zu niedrige Bindungsenergie des ionisch gebundenen oberen F_2^* -Niveaus. Der relativ große Fehler in der berechneten $BrCl^*$ -Wellenlänge dürfte in erster Linie auf die sehr grobe Abschätzung der energetischen Lage des unteren A' -Zustands $V_A(R_e)$ zurückzuführen sein (s.o.).

Ansonsten (mit Ausnahme von I_2) ist die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Wellenlängen überraschend gut. Die Mittelung der Fehlerabsolutbeträge für sämtliche Halogenmoleküle ergibt einen mittleren Fehler von nur 2.6 %. Die berechneten Werte streuen einigermaßen symmetrisch um die experimentell bestimmten Wellenlängen. Ein systematischer Trend der Abweichungen ist nicht festzustellen. Das kann in gewisser Weise als Stütze für die dem Modell zugrundeliegende Annahme betrachtet werden, daß der $D'(^3\pi_2) \rightarrow A'(^3\pi_2)$ -Übergang bei allen zweiatomigen Halogenmolekülen unter den verwendeten Anregungsbedingungen die dominierende Emission darstellt.

Versuchsweise ist bei den hier beschriebenen Modellrechnungen in Übereinstimmung mit den Vorschlägen anderer Autoren /z.B. 11,13,14/ auch einmal von der Annahme ausgegangen worden, die beobachteten ionisch zu kovalenten Übergänge endeten auf dem $B(^3\pi_0+)$ -Niveau. Diese Annahme liefert jedoch insbesondere für die heteronuklearen Jodide und Bromide starke Abweichungen der berechneten Wellenlängen von den experimentell gemessenen Werten. Demzufolge wäre z.B. die IF^* -Emission (491 nm) bei 638 nm zu erwarten gewesen, was weit außerhalb der oben abgeschätzten Fehlergrenzen liegt. Der B-Zustand kann also bereits durch rein energetische Betrachtungen von einer Beteiligung an dem Laserübergang in zweiatomigen Molekülen ausgeschlossen werden.

Für diese Schlußfolgerung spricht außerdem die regelmäßige Schwingungsstruktur der Fluoreszenzspektren von BrF^* (Fig. E 12), IF^* (Fig. E 11), ICl^* (Fig. E 8) und IBr^* (Fig. E 14). Wie eingangs kurz erwähnt, führt der Wegfall der g/u-Symmetrie bei heteronuklearen Halogenen zu einer vermiedenen Kreuzung zwischen den Potentialkurven des B- und des Y-Zustands. Infolgedessen durchlaufen die bei Interhalogenen adiabatisch mit den Grundzustands-Halogenatomen korrelierten Potentialkurven der $B(^3\pi_0+)$ -Zustände der oben genannten Moleküle ein Maximum und fallen zu größeren Kernabständen hin wieder zur Energie $V_B(r \rightarrow \infty) = 0$ ab /59/. Die Lage dieser Maxima stimmt in allen Fällen ungefähr mit dem berechneten Gleichgewichtskernabstand des oberen Laserniveaus überein. Folglich sollten Übergänge, die im Bereich dieser Maxima enden, mehr oder minder schmalbandige, aber kontinuierliche Spektren haben, da die unteren B-Zustände bei den jeweiligen Kernabständen entweder repulsiv oder doch zumindest stark prädissoziiert sein sollten. Dies wird jedoch in keinem Fall beobachtet. Damit scheidet der B-Zustand bei diesen Interhalogenen und mit allergrößter Wahrscheinlichkeit dann auch bei allen übrigen Halogenmolekülen endgültig als unteres Laserniveau aus.

E 2.3 Stabilität der oberen Laserniveaus gegen Stoßdesaktivierung

Das hier beschriebene Molekülmodell gestattet zusätzlich zu der Voraussage der Emissionswellenlängen auch die qualitative Beantwortung der Frage nach der Stabilität der oberen Laserniveaus gegenüber Stoßdesaktivierung durch Edelgasatome. Die Energien dieser angeregten Halogenmoleküle (2.5 - 8.1 eV) liegen weit unterhalb der Anregungsschwellen von Edelgasatomen. Der Energieübertrag auf die Puffergasatome ist daher energetisch unmöglich. Eine Desaktivierung kann nur auf dem Umweg über eine Potentialkurvenkreuzung zwischen dem ionisch gebundenen oberen Laserniveau und einem mit einem elektronisch angeregten Halogenatom korrelierten (kovalenten) Zustand erfolgen (siehe Fig. E 16). Dazu muß

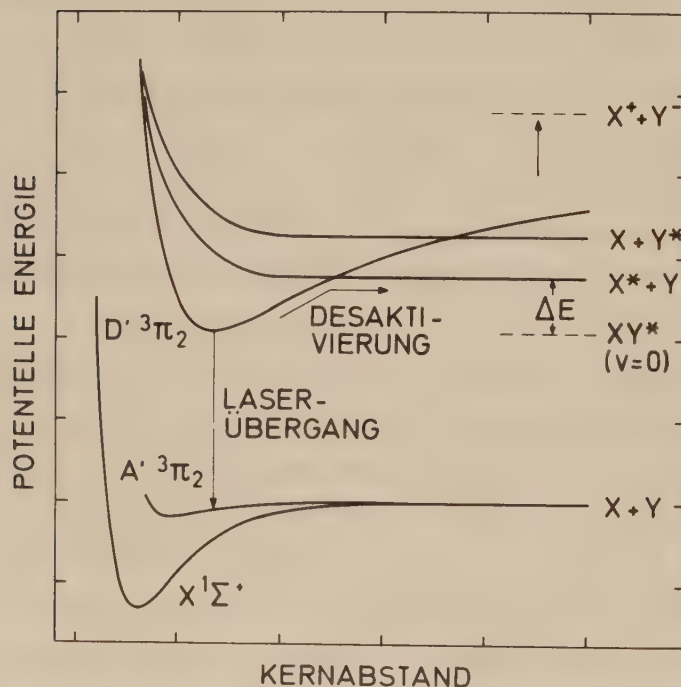


Fig. E 17
Potentialkurven-
schema eines Halo-
genlasermoleküls zur
Veranschaulichung
möglicher Desakti-
vierungsprozesse
des oberen Laserni-
veaus.

einem voll schwingungsrelaxierten Molekül XY^* ($D' \ 3\pi_2$) mindestens die Energiedifferenz $\Delta E = E(X^*) - T_e(XY^*)$ in einem Stoß zugeführt werden. Die mit Hilfe des Rittnerpotentials berechneten Energiedifferenzen ΔE liegen im Bereich zwischen 3.4 eV (I_2) und 4.7 eV (ClF). Eine Öffnung dieses dissoziativen Verlustkanals durch Stöße mit thermischen Edelgasatomen ist daher ebenfalls praktisch ausgeschlossen. Dies ist ein sehr wesentliches Kriterium bei der Charakterisierung potentieller Lasermoleküle. Experimentell zeigt sich (vgl. nächstes Kapitel), daß die Stoßdesaktivierung des oberen Laserniveaus bei Puffergasdrucken bis über 10 bar tatsächlich keine entscheidende Rolle spielt.

E 2.4 Synthese des IF^* -Fluoreszenzspektrums

Am Schluß dieses Kapitels soll noch der Versuch beschrieben werden, nicht nur die Wellenlängen maximaler Intensität, sondern das gesamte Fluoreszenzspektrum eines Halogenmoleküls mit Hilfe der aus den Potentialkurven abgeleiteten Molekülkonstanten zu berechnen. Es war naheliegend, dabei von dem Molekül mit dem einfachsten Fluoreszenzspektrum, dem Jodmonofluorid, auszugehen.

Bei der Synthese des IF^* -Fluoreszenzspektrums durch ein entsprechendes Rechenprogramm wurde der folgende Weg beschritten. In ineinandergeschachtelten Schleifen durchlaufen die vier Vibrations- und Rotationsquantenzahlen v' , v'' , J' und J'' in dieser Hierarchie die jeweils vorgegebenen Bereiche*). (Wegen der J-Auswahlregeln läuft dabei J'' immer von $J' - 1$ bis $J' + 1$; die übrigen Zahlenwerte siehe unten.)

*) Zur Nomenklatur: einfach gestrichene Größen beziehen sich immer auf das obere, zweifach gestrichene Größen immer auf das untere Niveau.

Zu jedem Satz von Quantenzahlen wird die Übergangsenergie ΔE und die Übergangswahrscheinlichkeit I der betreffenden Rotationslinie mit Hilfe der folgenden Ausdrücke berechnet:

$$\Delta E(v', v'', J', J'') = T_e' + E'(v') + B'(v') \cdot J'(J'+1) \quad (E\ 7)$$

$$- [T_e'' + E''(v'') + B''(v'') \cdot J''(J''+1)]$$

und

$$I(v', v'', J', J'') = A(\nu) \cdot FCF(v', v'') \cdot e^{-\frac{E'(v') - E'(v'=0)}{k T_v}} \quad (E\ 8)$$

$$\cdot (2J'+1) \cdot e^{-\frac{B'(v') \cdot J'(J'+1)}{k T_R}}$$

Hierbei ist die Linienintensität*) I (in willkürlichen Einheiten) das Produkt aus dem Einstein-A-Koeffizienten ($A \sim \nu^3 / 78/$), dem Franck-Condon-Faktor FCF , dem Boltzmannfaktor der Vibration, dem Faktor $2 \cdot J' + 1$, der die M-Entartung der Rotation berücksichtigt, und dem Boltzmannfaktor der Rotation. Die übrigen Größen haben folgende Bedeutungen:

- T_e = Termenergie des Potentialminimums
- $E(v)$ = Energie des v -ten Vibrationszustandes für $J = 0$ (bezogen auf T_e)
- $B(v)$ = (v -abhängige) Rotationskonstante
- T_v, T_R = Vibrations- bzw. Rotationstemperatur

*) Um den direkten Vergleich mit photoelektrisch aufzeichneten Spektren zu ermöglichen, ist im folgenden unter Intensität immer die Photonenflußdichte Φ und nicht die Leistungsflußdichte $\Phi \cdot h\nu$ zu verstehen.

Unter typischen experimentellen Bedingungen ($p \approx 10$ bar) liegen die Vibrations- und Rotationsrelaxationszeiten im Subnanosekundenbereich und sind somit etwa ein bis zwei Größenordnungen kleiner als die Strahlungslebensdauern ($\approx 10^{-8}$ s). Die Annahme thermischer Verteilungen mit $T_R = T_V = T_{\text{Gas}}$ ist also gerechtfertigt.

Die Vibrationsenergien $E(v)$ und Franck-Condon-Faktoren FCF wurden mit Hilfe eines von Allison in /76/ beschriebenen Programms durch numerische Integration der Schrödingergleichung und Faltung der Vibrationswellenfunktionen berechnet. Dieses Programm erfordert eine Beschreibung der Potentialkurven durch analytische Ausdrücke. Das bereitet für den oberen Zustand, der in Gestalt des Rittnerpotentials Gl. (E 3) ohnehin als geschlossener Ausdruck vorliegt, keinerlei Schwierigkeiten. Der untere Zustand konnte in guter Übereinstimmung mit der in /75/ wiedergegebenen $A(^3\Pi_1)$ -Potentialkurve durch ein Morse-Potential beschrieben werden:

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-\beta(r-R_e)} \right]^2 - D_e \quad (\text{E } 9)$$

Für die Parameter dieser Potentialfunktion wurden die /75/ entnommenen Molekülkonstanten $D_e = 0.947$ eV, $R_e = 2.01$ Å und $\omega_e = 380.5$ cm $^{-1}$ angesetzt. Dabei ist β gegeben durch

$$\beta = \pi c \omega_e \sqrt{\frac{2\mu}{D_e}} \quad (\text{E } 10)$$

Die v -Abhängigkeit der Rotationskonstante B durch die Abnahme des Erwartungswerts $\langle \frac{1}{r^2} \rangle$ mit wachsendem v kann in guter Näherung durch einen linearen Korrekturterm beschrieben werden /77/:

$$B(v) = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{E } 11)$$

Hierbei ist B_e aus dem Gleichgewichtskernabstand R_e und der reduzierten Masse μ zu berechnen:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\theta} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad (\text{E } 12)$$

Zur Ermittlung des Faktors α in (E 11) wurden mit Hilfe des Franck-Condon-Programms die Energieeigenwerte $E(v) + B(v) \cdot J \cdot (J + 1)$ im Bereich $0 \leq v \leq 20$ für zwei verschiedene Drehimpulse J berechnet und daraus $B(v)$ bestimmt. Der dabei gefundene Zusammenhang zwischen B und v war in sehr guter Näherung linear, so daß der Ansatz (E 11) voll gerechtfertigt war.

Da das experimentelle IF*-Spektrum (Fig. E 11) bereits andeutet, daß infolge der vollständigen Vibrationsrelaxation des oberen elektronischen Niveaus nur Übergänge aus $v' = 0$ und $v' = 1$ zu berücksichtigen sind, konnten die Rotationskonstanten des oberen Zustands näherungsweise gleichgesetzt und mit (E 12) berechnet werden ($B'(v'=1) \approx B'(v'=0) \approx B'_e$).

Für die endgültige Berechnung des IF*-Fluoreszenzspektrums aus Energiedifferenz ΔE und Linienintensität I (Gl. (E 7) und (E 8)) wird zunächst ein Vektor SP_i ($i=1, n$) dimensioniert, dessen Elemente später das Spektrum im Bereich von $\lambda_{\min}$ bis $\lambda_{\max}$ an n Stützstellen enthalten werden. (Je nach der geforderten Auflösung liegt n zwischen 100 und 1000.) Zwischen dem Index i und der Wellenlänge λ besteht der lineare Zusammenhang

$$i(\lambda) = n \cdot \frac{\lambda - \lambda_{\min}}{\lambda_{\max} - \lambda_{\min}} \quad (\text{E } 13)$$

Sodann wird zu jedem Satz von Quantenzahlen v', v'', J', J'' um die der Energiedifferenz $\Delta E(v', v'', J', J'')$ entsprechenden Wellenlänge $\lambda_0 = hc / \Delta E$ herum ein Gauss'sches Linienprofil mit der Intensität $I(v', v'', J', J'')$ und der Halbwertsbreite $\Delta\lambda$ berechnet:

$$I(v', v'', J', J'', \lambda) = I(v', v'', J', J'') \cdot e^{-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{a}\right)^2}$$

$$(a = \Delta\lambda / \sqrt{\ln 2}) \quad (\text{E } 14)$$

Die Berechnung dieses Gauss-Profiles erfolgt dabei bereits im Indexbereich an einer Reihe von Stützstellen um $i(\lambda_0)$ herum. Es kann daher sofort auf den Spektrum-Vektor SP aufsalziert werden. Das Ergebnis ist in Fig. E 18 (a) graphisch dargestellt. Darunter ist in Fig. E 18 (b) zum Vergleich noch einmal das gemessene Spektrum wiedergegeben.

Bei der Synthese des Spektrums ist die gesamte Potentialkurve des oberen Niveaus um 0.1 eV abgesenkt worden, um die Lage des 0-15-Übergangs mit der Wellenlänge der intensivsten Bande bei 490.8 nm zur Deckung zu bringen. Als weitere Parameter wurden die Rotations- und Vibrationstemperatur variiert. Gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum wurde mit der Annahme $T_v = T_R = 300$ K erzielt. Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als es eindeutig zeigt, daß die Gastemperatur innerhalb des aktiven Volumens zum Zeitpunkt der Lichtemission nicht nennenswert oberhalb der Raumtemperatur liegt. Das wird bei der Umrechnung von Ratenkonstanten in Wirkungsquerschnitte (vgl. nächstes Kapitel) von Bedeutung sein.

Aus der Übereinstimmung von berechnetem und gemessenem Spektrum eine eindeutige Indizierung der gemessenen Banden abzuleiten, hieße zweifellos das Modell überstrapazieren. Eine kleine Variation von 0.1 Å in dem berechneten Gleichgewichtskernabstand des ionisch gebundenen oberen Zustands hätte starke Auswirkungen auf die Franck-Condon-Faktoren und somit auf die relativen Bandenintensitäten. Das Intensitätsmaximum kann so ohne weiteres um 2 bis 3 Vibrationsquanten verschoben werden.

Eine exakte Übereinstimmung der Bandenintensitäten beider Spektren ist ohnehin nicht zu erwarten. Die Ursachen dafür

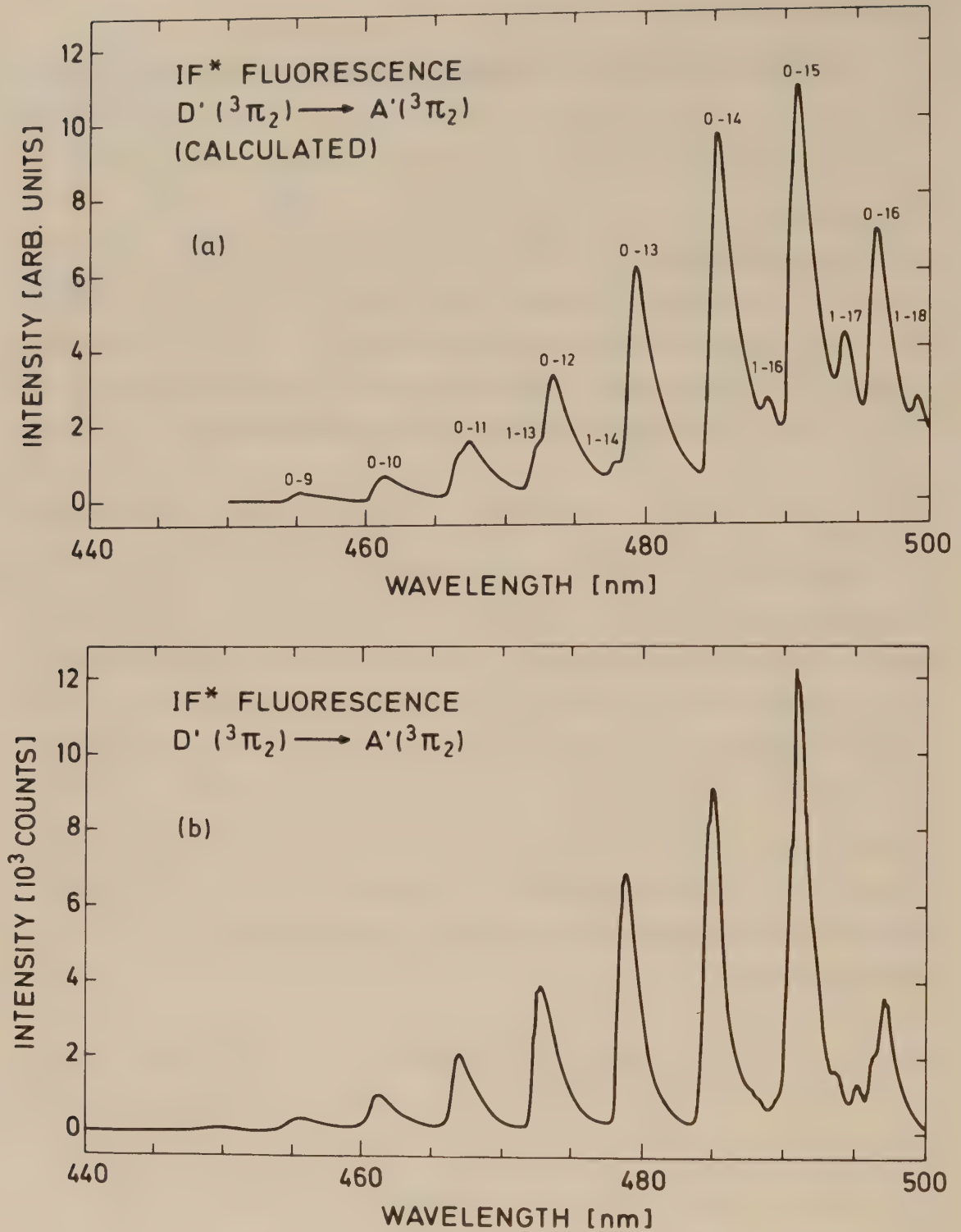


Fig. E 18: (a) Das berechnete IF*-Fluoreszenzspektrum. Auf der Ordinate aufgetragen ist die Photonenflußdichte als die zur experimentellen Zählrate äquivalente Größe.

(b) Zum Vergleich das gemessene IF*-Spektrum (Fig. E 11).

dürften hauptsächlich in der Messung begründet liegen, denn das experimentelle Spektrum enthält keine Korrekturen, die die nicht näher bekannte) Wellenlängenabhängigkeit des Gitterwirkungsgrades und der Quantenausbeute der Photo-kathode sowie deren örtliche Inhomogenität berücksichtigen. Dennoch bestätigt die unerwartet gute Übereinstimmung beider Spektren im Großen und Ganzen die in das Modell hineingesteckten Annahmen über die an dem Übergang beteiligten Zustände.

F - Kinetik

F 1 Theoretische Grundlagen

F 1.1 Vorbemerkung

Hauptgegenstand dieses Kapitels wird der Pumpmechanismus zweiatomiger Halogenlaser sein. Dabei soll nur der Fall der elektrischen Anregung (durch einen Elektronenstrahl bzw. eine Gasentladung) behandelt werden. Die für optisches Pumpen relevanten Prozesse bleiben unberücksichtigt, da dieses Pumpschema technisch unbedeutend ist.

Darüberhinaus werden die mit der Entleerung des unteren Laserniveaus zusammenhängenden Fragen am Beispiel des I_2 -Lasers kurz diskutiert werden. (Abschnitt F 2.6).

Zur Aufklärung der Pumpmechanismen wurde in der vorliegenden Arbeit die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenz nach impulsförmiger Anregung von Edelgas/Halogenmischungen gemessen. Durch numerische Anpassung der Lösungen eines die kinetischen Prozesse beschreibenden Ratengleichungssystems an diese gemessenen Zeitverläufe werden dann die wesentlichen Ratenkonstanten und Lebensdauern ermittelt.

Vorversuche an den Systemen F_2 , Cl_2 und I_2 hatten dabei bereits qualitativ gezeigt, daß die Verhältnisse in allen Fällen sehr ähnlich gelagert sein müssen. Es war daher naheliegend, von einem im Prinzip für alle Halogen-Lasermoleküle gleichen Pumpschema auszugehen (vgl. z.B. auch /19/). Diese Annahme eines einheitlichen kinetischen Modells wird außerdem durch die Ergebnisse der Versuche an heteronuklearen Halogenen gestützt.

Zunächst galt es, innerhalb dieses Reaktionsschemas den wichtigsten Schritt, die Besetzung des oberen Laserniveaus, zu identifizieren. Wie eingangs (Abschnitt B 3) bereits erwähnt, sind dafür von anderen Autoren sowohl eine direkte

Anregung aus dem Grundzustand des betreffenden Halogenmoleküls als auch eine Bildung durch eine Reaktion (Ionenrekombination bzw. Austauschreaktion) vorgeschlagen worden. Die Entscheidung zwischen direkter Anregung oder Reaktion war verhältnismäßig einfach und ist eindeutig zugunsten einer reaktiven Bevölkerung des oberen Laserniveaus ausgegangen. Der überzeugendste Beweis war die effiziente Bildung des angeregten Zustands von ClF in einer Gasmischung, die vor der Anregung nur die homonuklearen Halogene F_2 und Cl_2 enthielt (vgl. Abschnitt E 1.3). Daß ein solcher Mechanismus verallgemeinert werden kann, haben die in der Folge an allen übrigen Interhalogenen erfolgreich durchgeführten Experimente gezeigt (vgl. Abschnitte E 1.4 bis E 1.7).

Noch ein zweites Argument spricht gegen das Dominieren einer direkten Anregung (auch homonuklearer Halogene) durch Energietransfer von Edelgas-Metastabilen bzw. -Excimeren: Experimentell konnten Fluoreszenzabklingdauern der Halogenemissionen bis zu $1\ \mu s$ (groß gegen die Strahlungslebensdauer) gemessen werden. Das ist auch erheblich länger als die Lebensdauer der Edelgasexcimere (Größenordnung $10\ ns$) und der Edelgasmetastabilen, die bei den verwendeten Puffergasdrucken (typisch $10 - 20\ bar$) innerhalb weniger Nanosekunden unter Bildung der entsprechenden Edelgasexcimere abreaktieren. Eine direkte Anregung durch Energieübertrag vom Edelgas auf das Halogen als dominierender Pumpmechanismus muß also auch von daher ausgeschlossen werden, ebenso das "interne optische Pumpen" (vgl. Abschnitt B 3) durch die Edelgasexcimerfluoreszenz.

Es besteht aufgrund dessen die zwingende Notwendigkeit, in der kinetischen Kette zwischen dem primär angeregten Edelgas und dem oberen Laserniveau (Lebensdauer in der Größenordnung $10\ ns$) zusätzlich einen langlebigen Zwischenträger zu postulieren. Konkret sind hierfür zwei Modelle vorgeschlagen worden, in denen das obere Laserniveau entweder durch eine Ionenrekombination oder eine Austauschreaktion,

auf jeden Fall also durch einen reaktiven Mechanismus bevölkert wird (vgl. Abschnitt B 3). Die Aufgabe besteht nun darin, zu entscheiden, welcher dieser beiden zunächst einmal gleichermaßen plausiblen Prozesse unter typischen Laserbedingungen (hohe Elektronen- und Pumpenergiedichten, hohe Gasdrucke) den Hauptbeitrag der Inversion liefert.

Im Vorgriff auf die im nächsten Abschnitt vorzunehmende Formulierung eines weitgehend vollständigen kinetischen Modells und die exakte analytische Lösung des daraus abgeleiteten Ratengleichungssystems kann zur Klärung jener Frage an dieser Stelle bereits folgendes festgestellt werden: Die Bildungsreaktion des oberen Niveaus ist innerhalb der kinetischen Kette in der Regel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (vgl. die oben aus den erreichbaren langen Abklingzeiten gezogene Schlüsse). Das zeitliche Fluoreszenzabklingverhalten nach Beendigung des Anregungspulses sollte demzufolge für die beiden vorgeschlagenen Reaktionstypen unterschiedlich sein: Falls das obere Niveau durch eine Ionenrekombination bevölkert würde, dann wäre eine Kinetik 2. Ordnung zu erwarten. Wegen der aus Gründen der Ladungsneutralität anzunehmenden Anfangsbedingung (gleiche Anzahl positiver wie negativer Halogenionen) sollte die Fluoreszenzintensität proportional zu $1/t$ abfallen. Beobachtet wurde aber in den meisten Fällen*) das für eine Kinetik 1. Ordnung typische exponentielle Abklingverhalten (vgl. Abschnitt F 2). Daraus wiederum läßt sich der Schluß ziehen, daß das obere Laserniveau nur durch eine Reaktion zwischen neutralen Partnern gebildet werden kann.

*) Die einzige Ausnahme davon stellt das F₂-System dar, bei dem für besonders niedrige F₂-Drucke auch eine Kinetik 2. Ordnung beobachtet wurde (vgl. Abschnitt F 3.2).

Eine solche Reaktion, bei der bevorzugt ein ionisch gebundener Zustand entstehen sollte, ist die Austausch- oder genauer "harpooning"-Reaktion /35/. Hierbei reagiert ein elektronisch angeregtes Halogenatom X^* mit einem Halogendonatormolekül RY im Grundzustand:



Unter X^* versteht man in diesem Zusammenhang ein Halogenatom in einem der untersten elektronisch angeregten Zustände mit den Konfigurationen $ns^2 np^4 (n+1)s$ des 2p- und 4p-Systems (Grundzustand: $ns^2 np^5$, Hauptquantenzahl $n = 2 \dots 5$). Das X^* -Atom ist in diesem Zustand chemisch ähnlich einem Alkaliatom /13/; die Bildung eines ionisch gebundenen Halogenids sollte daher der bevorzugte Reaktionskanal sein. Die Besetzung des ionisch gebundenen oberen Niveaus der Edelgashalogenid-Excimere erfolgt ebenfalls durch diesen "harpooning"-Mechanismus /35/.

Für die naheliegende Annahme, daß das bei den Halogenlasermolekülen gleichermaßen der Fall ist, sprechen auch experimentelle Befunde. So entsteht z.B. bei einem Stoß von Ar^* mit Br_2 fast ausschließlich (ca. 98 %) Br^* aber kein Br_2^* . Ein ähnliches Verhalten wurde am Ar/Cl_2 -System beobachtet. Das elektronisch angeregte Halogenatom entsteht dabei durch Prädissoziation des intermediär gebildeten $ArCl^*$ bzw. $ArBr^*$ /35/. Der entsprechende Prozess ist auch am Ne/F_2 System beobachtet worden /14/.

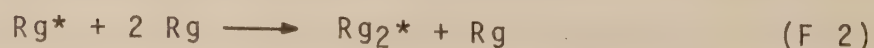
Am I_2^* -System, wo die Verfolgung der I^* -Dichte über die I^* ($6s\ 2p_{3/2}$) $\longrightarrow$ I ($5p^5\ 2p_{1/2}$)-Fluoreszenz bei 206.23 nm experimentell sehr einfach ist, zeigt sich ein zur I_2^* -Emission (342.4 nm) parallel verlaufendes Abklingverhalten /36/. Dies ist auch durch eigene Messungen (vgl. Abschnitt F 2.4) bestätigt worden und stützt die Annahme, daß ein elektronisch angeregtes Halogenatom der reaktionskinetische Vorläufer des angeregten Halogenmoleküls ist.

Nachdem bis hierher der Pumpmechanismus zweiatomiger Halogenlaser-moleküle in groben Zügen vorgeklärt worden ist, soll im nächsten Abschnitt in Anlehnung an ähnliche Vorstellungen anderer Autoren /18/ ein detaillierteres Reaktionsschema zur Beschreibung der wesentlichen in einer elektronenstrahlgepumpten Edelgas/Halogen-Mischung ablaufenden Prozesse formuliert werden. In einem späteren Abschnitt (F 2) wird über Experimente zur Verifizierung dieses Modells berichtet werden. Die dabei ermittelten Parameter sollten grundsätzlich auch für entladungsgepumpte Halogenlaser gültig sein.

F 1.2 Reaktionsschema

Bei der Aufstellung eines Reaktionsschemas zur Beschreibung aller wichtigen Schritte bei der Bevölkung des oberen Niveaus molekularer Halogenlaser soll jeweils der Hauptpfad des Energieflusses verfolgt werden. Nebenreaktionen bleiben weitgehend unberücksichtigt. Die Gesamtheit der im folgenden zu erläuternden Einzelschritte ergibt das in Fig. F 1 für das Beispiel des molekularen Fluorlasers dargestellte Reaktionsschema.

Typische Halogenlaser-Gasmischungen bestehen aus einigen bar Edelgas Rg und nur wenigen mb einer Halogendonatorverbindung RX. Es wird daher allein aufgrund der sehr unterschiedlichen Teilchendichten insbesondere bei einer Anregung durch hochenergetische Elektronen, die im Gas deponierte Energie zunächst in Form angeregter oder ionisierter Edelgasatome ($\text{Rg}^*(^3\text{P}_{0,2})$, Rg^+) vorliegen. Diese können nun entweder in einem Dreierstoß mit Puffergasatomen das entsprechende Edelgas-Excimer Rg_2^* bzw. dessen Ion Rg_2^+ bilden:



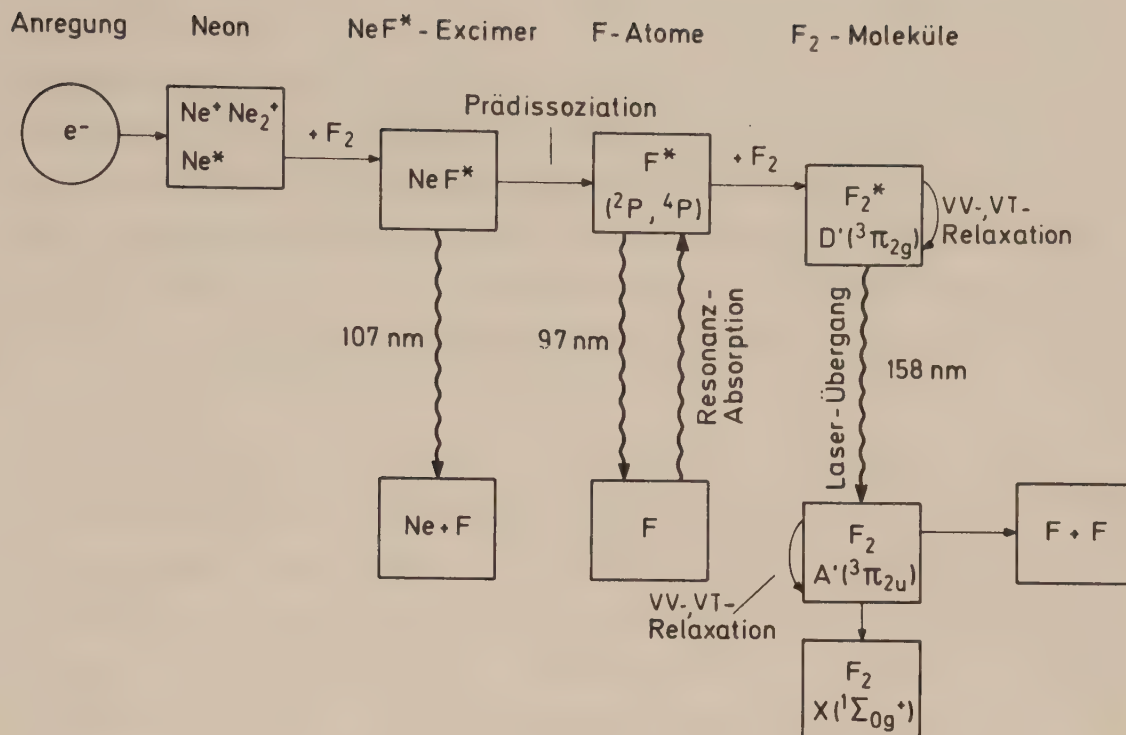


Fig. F 1: Reaktionsschema zur Veranschaulichung der wichtigsten in einer elektrisch angeregten Edelgas/Halogenmischung ablaufenden Prozesse, dargestellt am Beispiel des Ne/F₂-Systems.

oder direkt in einer "harpooning"-Reaktion (s.o.) mit dem Halogendonator RX intermediär das ionisch gebundene Edelgas-halogenid-Excimer RgX* erzeugen:



Auch Edelgasexcimere und deren Ionen sind energetisch in der Lage, das Edelgashalogenid zu bilden [19, 79]. Ihre Entstehung in den Reaktionen (F 2) und (F 3) stellt daher keinen Verlustkanal dar.

Für eine effektive Nutzung der in RgX* enthaltenen Anregungsenergie muß dieses Molekül schnell im Vergleich zu seiner Strahlungslebensdauer in ein angeregtes Halogenatom X* und ein Edelgasatom Rg im Grundzustand zerfallen:



(F 5)

Dies ist durch geeignete Wahl des Edelgases für jedes Halogen möglich. Es muß dazu eine repulsive, mit $\text{Rg} + \text{X}^*$ korrelierte Potentialkurve das ionische RgX^* -Excimerpotential dicht oberhalb (einige kT) von dessen Minimum kreuzen. Dann kann eine Prädissoziation von RgX^* in $\text{Rg} + \text{X}^*$ analog zu dem in Fig. E 17 erläuterten Mechanismus erfolgen.

Dabei wird das Halogenatom i.a. in einer ganzen Reihe von angeregten Zuständen maximal bis zur Energie des metastabilen Edelgasatoms Rg^* abzüglich der Bindungsenergie des Halogendonatormoleküls RX entstehen. Über Kaskadenprozesse werden danach sehr schnell die untersten angeregten Zustände des 2p und 4p -Systems besetzt. Im Rahmen dieser Arbeit und unter ähnlichen Anregungsbedingungen auch von anderen Autoren /80-82/ ist in He/F_2 -Mischungen auf den atomaren Übergängen aus den $3\text{p } ^2\text{D}$, $3\text{p } ^2\text{S}$ und $3\text{p } ^2\text{P}$ -Niveaus in die $3\text{s } ^2\text{P}$ -Zustände sogar Lasertätigkeit auf einer Vielzahl von Linien zwischen 697 und 780 nm beobachtet worden. Über Laseremission auch auf den entsprechenden Übergängen in atomarem Chlor bei 945 nm wurde im Zusammenhang mit dem Cl_2 -Laser (258 nm) berichtet /15/.

Übergänge aus den am Ende dieser Kaskadenprozesse stehenden angeregten Zuständen enden auf dem Grundzustand $^2\text{P}_{3/2}$ bzw. dem spinbahnangeregten $^2\text{P}_{1/2}$ -Niveau. Da die Relaxation innerhalb dieses spinbahnaufgespaltenen Grundzustandes langsam im Vergleich zu allen übrigen Zeitkonstanten des Systems erfolgt, werden auch diejenigen elektronisch angeregten Zustände, von denen eigentlich erlaubte Übergänge zum Dublett-Grundzustand führen, zu quasimetastabilen Halogenatomen durch die Reabsorption dieser Resonanzlinien aus dem Grundzustand /13, 18, 80/. Durch diesen Stabilisierungsmechanismus können effektive Lebensdauern erzielt werden, die ein Vielfaches der tatsächlichen Strahlungslebensdauern betragen. Hiermit steht in Gestalt dieser untersten elektronisch angeregten Zustände (2p , 4p) der Halogenatome der im

vorigen Abschnitt postulierte langlebige Zwischenträger zur Verfügung, der seinerseits durch die bereits beschriebene Austauschreaktion (F 1) das ionisch gebundene obere Laserniveau des zweiatomigen Halogenmoleküls bevölkert. Dieses zunächst hochschwingungsangeregte Molekül relaxiert durch Stöße mit dem Puffergas im Subnanosekundenbereich in eine der Gastemperatur entsprechende Besetzung, von wo aus der strahlende Übergang in ein höheres Schwingungsniveau des $A' (^3\pi_2)$ -Zustands oder eine Desaktivierung erfolgt.

Die zur Aufrechterhaltung der Inversion erforderliche schnelle Relaxation der bei diesem Übergang besetzten Vibrationszustände des A' -Niveaus kann nun entweder durch Stoßdesaktivierung in Richtung auf eine thermische Verteilung hin oder durch eine stoßinduzierte Dissoziation in Grundzustandsatome erfolgen.

Letzteres ist insbesondere bei F_2 zu erwarten, da dessen $A' (^3\pi_{2u})$ -Zustand nur etwa $D_e \approx 0.1$ eV, d.h. $\approx 4kT$ tief gebunden sein dürfte /44, 45/. Das Gleichgewicht sollte demnach eindeutig zugunsten einer Dissoziation in F-Atome verschoben sein. In dieser Hinsicht ist der F_2 -Laser durchaus dem XeF-Excimerlaser vergleichbar, dessen unteres Laserniveau ($X (^2\Sigma_{1/2})$) ähnlich schwach gebunden ist ($D_e \approx 150$ meV /83, 84/). Tatsächlich hat der entladungsgepumpte F_2 -Laser /16/ als erster Halogenlaser bereits eine gewisse praktische Bedeutung für Anwendungen im Labormaßstab erlangt /85, 86/.

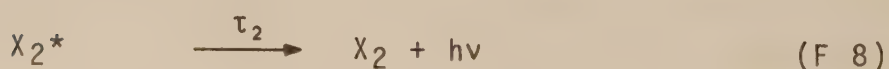
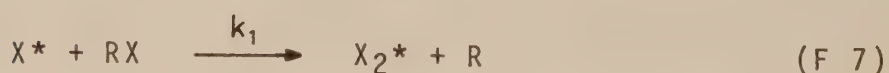
Die Relaxationsmechanismen des unteren Niveaus von Halogenlasermolekülen sind jedoch, soweit bekannt, bislang nicht systematisch untersucht worden. Im Abschnitt F 2.6 werden die mit einem Auffüllen des unteren Laserniveaus zusammenhängenden Effekte am Beispiel des I_2 -Lasers qualitativ erläutert werden.

F 1.3 Ratengleichungsmodell

Auf den folgenden Seiten soll ein Ratengleichungssystem zur mathematischen Beschreibung des hier entwickelten reaktionskinetischen Modells (vgl. Fig. F 1) aufgestellt werden, dessen Lösungen dann im nächsten Abschnitt (F 2) an die experimentell gemessenen Zeitverläufe der Fluoreszenz numerisch angepaßt werden. Die Berücksichtigung von stimulierter Emission in den Ratengleichungen ist für diese Zwecke nicht erforderlich.

Weitere starke Vereinfachungen sind dadurch möglich, daß in typischen Lasergasmischungen alle Vibrationsrelaxationen und die ersten Schritte bis zur Produktion der angeregten 2p- und 4p-Halogenatome X^* schnell im Vergleich zu der darauffolgenden Austauschreaktion verlaufen /79/. Bei einer Anregung durch einen kurzen Impuls erreicht die X^* -Konzentration infolgedessen ihren Maximalwert unmittelbar nach dem Anregungspuls und dient als Reservoir, aus dem das obere Laserniveau durch die Austauschreaktion (F 1) bevölkert wird. Bei den eigenen Messungen konnte das am Beispiel des I_2 -Systems anhand der I^* -Fluoreszenz bei 206.2 nm auch direkt gezeigt werden (gemessene Anstiegszeiten 3 - 4 ns bei 2 ns Halbwertsbreite des Anregungspulses).

Für die mathematische Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten von X^* und X_2^* nach Anregung durch eine Impulsfunktion genügt daher in erster Näherung folgendes Modell:



Da, wie gezeigt wurde, das obere Laserniveau durch Edelgasatome praktisch nicht deaktivierbar ist, kann $M = RX$ gesetzt werden. Diesen vereinfachten Reaktionsschema entspricht folgendes Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dX^*}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_1} + k_1 \cdot RX\right) \cdot X^* \quad (F 10)$$

$$\frac{dX_2^*}{dt} = k_1 \cdot RX \cdot X^* - \left(\frac{1}{\tau_2} + k_2 \cdot RX\right) \cdot X_2^* \quad (F 11)$$

$$\frac{dRX}{dt} = - (k_1 \cdot X^* + k_2 \cdot X_2^*) \cdot RX \quad (F 12)$$

mit den Anfangsbedingungen für $t = 0$

$$X^* = X_0^* \quad X_2^* = 0 \quad RX = RX_0 \quad (F 13)$$

(Zur Vereinfachung der Schreibweise wird hier anstelle der Konzentration $[A]$ nur das Symbol A selbst benutzt.)

Es sind, wie sich experimentell herausgestellt hat, je nach Anfangsbedingungen zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Niedrige Pumpdichte. Die Anfangskonzentration X_0^* ist klein gegen RX_0 . Die Halogendonatordichte RX kann daher als näherungsweise konstant betrachtet werden und Gl. (F 12) ist nicht in das System einzubeziehen.

b) Hohe Pumpdichte. Für die Produktion von X^* wird bereits ein nennenswerter Prozentsatz des Halogendonators RX verbraucht. Die Anfangskonzentrationen X_0^* und RX_0 liegen also in der gleichen Größenordnung und die Zeitabhängigkeit von RX (F 12) ist nicht mehr zu vernachlässigen. Das führt auf ein DGL-System mit nichtkonstanten Koeffizienten.

Im Fall a) läßt sich das lineare DGL-System (F 10), (F 11) sofort lösen. Mit den Anfangsbedingungen (F 13) und den Abkürzungen

$$a_{1,2} = \frac{1}{\tau_{1,2}} + K_{1,2} \cdot RX \quad (F 14)$$

ergeben sich für die Zeitabhängigkeiten von X^* und X_2^*

$$X^*(t) = X_0^* \cdot e^{-a_1 t} \quad (F 15)$$

$$X_2^*(t) = X_0^* \frac{a_1}{a_2 - a_1} (e^{-a_1 t} - e^{-a_2 t}) \quad (F 16)$$

Experimentell konnten diese Zeitverläufe bei I_2 und Cl_2 gut bestätigt werden (vgl. die Abschnitte F 2.3 und F 2.4). Bei dem F_2 -System zeigte sich jedoch besonders bei niedrigen F_2 -Drucken und hohen Pumpdichten, daß bei der Anregung eine nennenswerte Umsetzung des in der Gasmischung enthaltenen Fluorodonators $RF = F_2$ in F^* ($3s\ 2,4P$) stattgefunden haben muß. Das Abklingverhalten der F_2^* -Fluoreszenz (158 nm) war nichtexponentiell und deutete auf eine Kinetik 2. Ordnung hin. Die Konzentration $RX = F_2$ mußte in diesem Fall als explizit zeitabhängig angenommen werden (Fall b), s.o.).

Auch für dieses Problem wird eine geschlossene Lösung des Ratengleichungssystems durch einen analytischen Ausdruck angestrebt, um eine numerische Anpassung an die gemessenen Fluoreszenzzeitverläufe durchführen zu können. Diesmal soll der Lösungsweg hier im einzelnen nachvollzogen werden, da in seinem Verlauf einige physikalisch zu begründende Näherungen und Vernachlässigungen notwendig sein werden. Zur Vereinfachung wird in Gl. (F 12) nur der tatsächlich für die Bildungsreaktion von X_2^* verbrauchte Anteil $- K_1 \cdot X^* \cdot RX$ berücksichtigt; der zweite, vergleichsweise geringe Verlustterm $- K_2 \cdot X_2^* \cdot RX$ kann dagegen vernachlässigt werden. Dann kann in guter Näherung

$$\frac{dRX}{dt} = \frac{dX^*}{dt} \quad (F 17)$$

gesetzt werden. Das ist für nicht zu kleine RX-Dichten immer zulässig, da die durch Resonanzreabsorption stark reduzierte Rate $-\frac{1}{\tau_1} X^*$ für spontanen Zerfall von X^* in der Regel klein gegen den reaktiven Term $-K_1 \cdot RX \cdot X^*$ ist (vgl. experimentelle Ergebnisse im nächsten Abschnitt). Mit der Abkürzung (F 14) reduziert sich dann das DGL-System (F 10) bis (F 12) auf folgende Form:

$$\frac{d X^*}{d t} = \frac{d RX}{d t} = -k_1 \cdot X^* \cdot RX \quad (F 18)$$

$$\frac{d X_2^*}{d t} = k_1 \cdot X^* \cdot RX - a_2 \cdot X_2^* \quad (F 19)$$

Hierbei wird die Zerfallskonstante a_2 in Gl. (F 19) als näherungsweise zeitunabhängig angenommen. Dies wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt werden, da in einer typischen Lasergasmischung die durch den (im Fall b) zeitabhängigen) Term $-K_2 \cdot RX$ beschriebene Desaktivierung von X_2^* offensichtlich nur eine kleine Korrektur darstellt.

Aus den Anfangsbedingungen zum Zeitpunkt $t = 0$:

$$X^* = X_0^* \quad RX = RX_0 = X_0^* + d \quad X_2^* = 0 \quad (F 20)$$

folgt mit Gl. (F 18) sofort

$$RX(t) = X^*(t) + d \quad \text{für alle } t \geq 0 \quad (F 21)$$

Eine Rückreaktion war in Gl. (F 7) ausgeschlossen worden. Somit kann die DGL (F 18) für sich allein gelöst und das Ergebnis $X^*(t)$ und $RX(t)$ dann in (F 19) eingesetzt werden. Lösung von (F 18) durch Variablentrennung:

$$\frac{d X^*}{X^* \cdot (X^* + d)} = -k_1 \cdot dt \quad (F 22)$$

Integration der Gl. (F 22) von 0 bis t und Einarbeitung der Anfangsbedingungen (F 20) ergibt nach einigen elementaren

Umformungen den Konzentrationsverlauf der angeregten Halogenatome:

$$X^*(t) = \frac{d}{\frac{RX_0}{X_0^*} \cdot e^{d k_1 t} - 1} \quad (F 23)$$

und des Halogendonators:

$$RX(t) = \frac{d}{1 - \frac{X_0^*}{RX_0} \cdot e^{-d k_1 t}} \quad (F 24)$$

(Man sieht sofort, daß (F 23) im Grenzfall $X_0^* \ll RX_0$ in (F 15) übergeht, wie es für physikalisch sinnvolle Lösungen auch gefordert werden muß.)

Mit diesem Zwischenergebnis soll nun versucht werden, die zweite Ratengleichung (F 19) zu lösen. Die Lösungen dieser inhomogenen DGL setzen sich zusammen aus der allgemeinen Lösung der zugehörigen homogenen DGL:

$$\overset{\circ}{X}_2^*(t) = c \cdot e^{-a_2 t} \quad (F 25)$$

und einer speziellen Lösung:

$$\tilde{X}_2^*(t) = c(t) \cdot e^{-a_2 t} \quad (F 26)$$

der inhomogenen DGL, die durch Variation der Konstanten gelöst werden kann. Einsetzen von (F 26) in (F 19) ergibt eine sofort integrierbare DGL für $c(t)$:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot X^* \cdot RX \cdot e^{a_2 t} \quad (F 27)$$

Das führt auf Integrale vom Typ:

$$\int \frac{e^{ax}}{(e^{bx} - 1)^n} dx \quad n = 1, 2 \quad (F 28)$$

die sich zwar durch die Substitution $u = e^{bx}$ umformen lassen in:

$$\int \frac{u^\alpha}{(u-1)^n} du \quad (F 29)$$

die aber, da α i.a. nicht ganzzahlig ist, nicht geschlossen auswertbar sind. Da jedoch für die Anpassung der Lösung $X_2^*(t)$ an die gemessenen Zeitverläufe durch einen "least squares fit" ein geschlossener, differenzierbarer Ausdruck benötigt wird, ist man auf eine Näherungslösung des Problems angewiesen.

Eine mögliche Näherung ist z.B., nur die "eingeschwungenen" Lösungen des DGL-Systems (F 18), (F 19) zu betrachten: Unter der plausiblen Annahme, daß die Strahlungslebensdauer τ_2 von X_2^* hinreichend kurz ist, so daß die Austauschreaktion (F 1) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird, ist die Population X_2^* nach einigen τ_2 im wesentlichen durch die Rate $K_1 \cdot RX \cdot X^*$ gegeben, d.h.:

$$X_2^*(t) \sim RX(t) \cdot X^*(t) \quad (F 30)$$

$$\sim \frac{1}{\cosh [dk_1 + \ln(1 + d/X_0^*)] - 1}$$

F 2 Experimente zur Kinetik

F 2.1 Vorbemerkung

Genaue Messungen des Fluoreszenzzeitverlaufs nach Anregung einer Edelgas/Halogen-Mischung durch einen kurzen Elektronenstrahlimpuls (2 ns) wurden an den homonuklearen Systemen F_2 , Cl_2 und I_2 durchgeführt. Dabei wurden die Parameter a_1 und a_2 (vgl. Gl. (F 14) für eine Reihe von Puffergas- und Halogendonator-Drucken durch Anpassen der Lösungen (F 16) bzw. (F 30) an die gemessenen Zeitverläufe ermittelt. Dazu wurde ein "least squares fit"-Programm zur numerischen Anpassung einer beliebigen analytischen Funktion $f(x, a_1 \dots a_m)$ mit den freien Parametern $a_1 \dots a_m$ an eine Serie von Meßpunkten (x_i, y_i) , $i = 1, n$ entwickelt. (Das Programm liegt in den Sprachen BASIC und FORTRAN vor.) Aus den Druckabhängigkeiten von a_1 und a_2 ergeben sich dann die Ratenkonstanten k_1 für die Austauschreaktion (F 7) und k_2 für die Desaktivierung (F 9) sowie die Lebensdauern τ_1 und τ_2 (vgl. (F 6), (F 8)). Bei Cl_2^* und I_2^* konnten die Lebensdauern auch nach einer direkten Elektronenstoßanregung der Halogenmoleküle selbst gemessen werden.

Auf die Besonderheiten bei der Bildung des ionisch gebundenen oberen Laserniveaus von heteronuklearen Halogenen und die daraus resultierenden Schwierigkeiten bei der Interpretation entsprechender Messungen zur Reaktionskinetik wird am Schluß dieses Abschnitts eingegangen.

F 2.2 Fluor

Wie bereits erwähnt, zeigten sich bei den Messungen der F_2^* -Fluoreszenz insbesondere bei hohen Pumpdichten und niedrigen F_2 -Konzentrationen signifikante Abweichungen von einem exponentiellen Zerfall, die auf eine Kinetik 2. Ordnung hindeuten. Dies war der Anlaß, im vorigen Abschnitt auch den mathematisch aufwendigeren Fall b) zu behandeln.

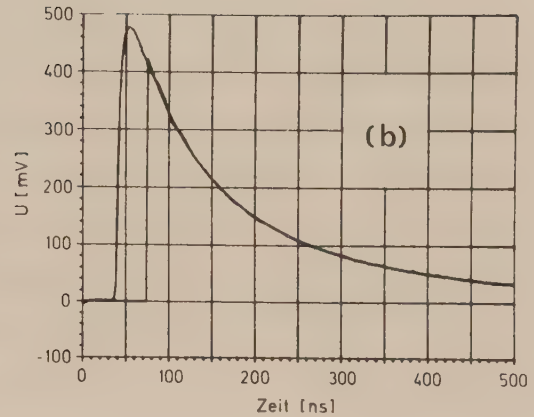
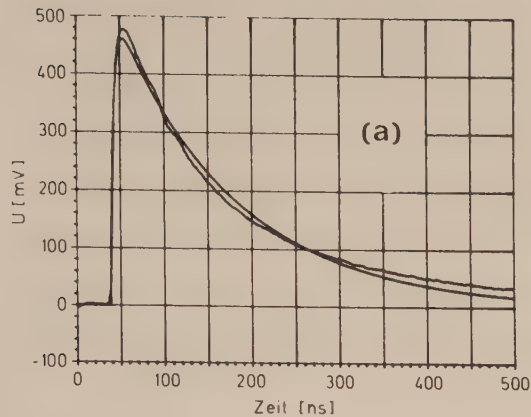


Fig. F 2: F_2^* -Fluoreszenzsignal (0.1 mb F_2 , 20 bar He, Anregung 2 ns).

(a) Anpassung eines Impulsverlaufs nach Gl. (F 16)

(b) Anpassung eines Impulsverlaufs nach Gl. (F 30).

In Fig. F 2 ist ein gemessener F_2^* -Fluoreszenzimpuls zusammen mit je einem numerisch optimal angepaßten Impulsverlauf nach Gl. (F 16), Fig. F 2a) bzw. nach Gl. (F 30), (Fig. F 2b) wiedergegeben.

Der Vergleich zeigt klar, daß unter diesen Bedingungen ein nennenswerter Prozentsatz des im Gas enthaltenen F_2 dissoziiert und angeregt worden ist. Dafür spricht übrigens auch, daß die Amplitude des F_2 -Fluoreszenzsignals mit steigender Pumpdichte in Sättigung ging und daß sich diese Sättigungsgrenze mit zunehmendem F_2 -Gehalt einer Ne/ F_2 -Mischung zu höheren Pumpdichten verschob.

Bei der Auswertung der Fluoreszenzzeitverläufe mit nicht-exponentiellem Zerfall, ergibt sich jedoch das Problem, daß eine numerische Anpassung der Impulsform (F 30) nur das Produkt $d \cdot k_1$ aus der Ratenkonstante k_1 und der Differenz $d = RX_0 - X_0^*$ der Anfangskonzentration beider Reaktanden sowie deren Verhältnis $RX_0/X_0^* = 1 + d/X_0^*$ liefert. Man erhält also ein System von 2 Gleichungen mit 3 Unbekannten, das ohne Zusatzannahmen nicht lösbar ist. Diese Problematik tritt grundsätzlich bei einer Kinetik 2. Ordnung auf, so-

fern die Absolutwerte für die Anfangskonzentrationen der Reaktanden nicht durch zusätzliche Messungen ermittelt werden können. Der Wert dieser ersten Untersuchungen zur F_2 -Kinetik besteht hauptsächlich darin, gezeigt zu haben, daß das beobachtete nichtexponentielle Abklingverhalten durch die Annahme einer Kinetik 2. Ordnung durchaus erklärbar ist. Das wiederum deutet auf einem im Fall des F_2 besonders effizienten Energietransfer von dem primär angeregten Edelgas auf das Halogen hin.

Für die Bestimmung der Ratenkonstanten und Lebensdauern auch des F_2 -Systems erschien es dennoch zuverlässiger, durch die Wahl geeigneter experimenteller Bedingungen eine Kinetik 1. Ordnung zu realisieren. Dazu mußte mit relativ hohen F_2 -Drucken (einige mb) und niedrigen Pumpdichten gearbeitet werden. Aus diesem Grund und auch, um den Einsatz von stimulierter Emission zu vermeiden, wurde Helium wegen seines geringeren Anregungsquerschnitts für Elektronen als Puffergas verwendet. Die Richtigkeit dieser Überlegungen wurde durch das Experiment bestätigt. Die unter den entsprechend geänderten Bedingungen gemessenen Zeitverläufe der F_2^* -Fluoreszenz ließen sich gut an Gl. (F 16) anpassen, während Versuche einer Anpassung an Gl. (F 30) in Richtung $RX_0/X_0^* \longrightarrow \infty$, d.h. in Richtung auf einen exponentiellen Zerfall hin divergierten, in Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Verhalten. Man sieht an Gl. (F 16), die ganz allgemein Bildung und Zerfall des Zwischenprodukts (in diesem Fall X_2^*) bei einer zweistufigen Reaktion beschreibt, daß der Anstieg immer durch die schnellere und der Abfall immer durch die langsamere der beiden Raten a_1 und a_2 bestimmt ist, unabhängig davon, welche Rate nun die Bildung und welche den Zerfall der beobachteten Spezies beschreibt. Da unter den Bedingungen dieses Experiments die Bildungsreaktion (F 7) ganz offensichtlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, muß die Rate a_2 als inverse Lebensdauer von F_2^* und a_1 als dessen Bildungsrate aus F^* und F_2 interpretiert werden. Die graphische Darstellung der Raten a_1 und a_2 als Funktion des F_2 -Drucks in einem Stern-Volmer-plot zeigt den in Gl. (F 14) vorausgesetzten linearen Zu-

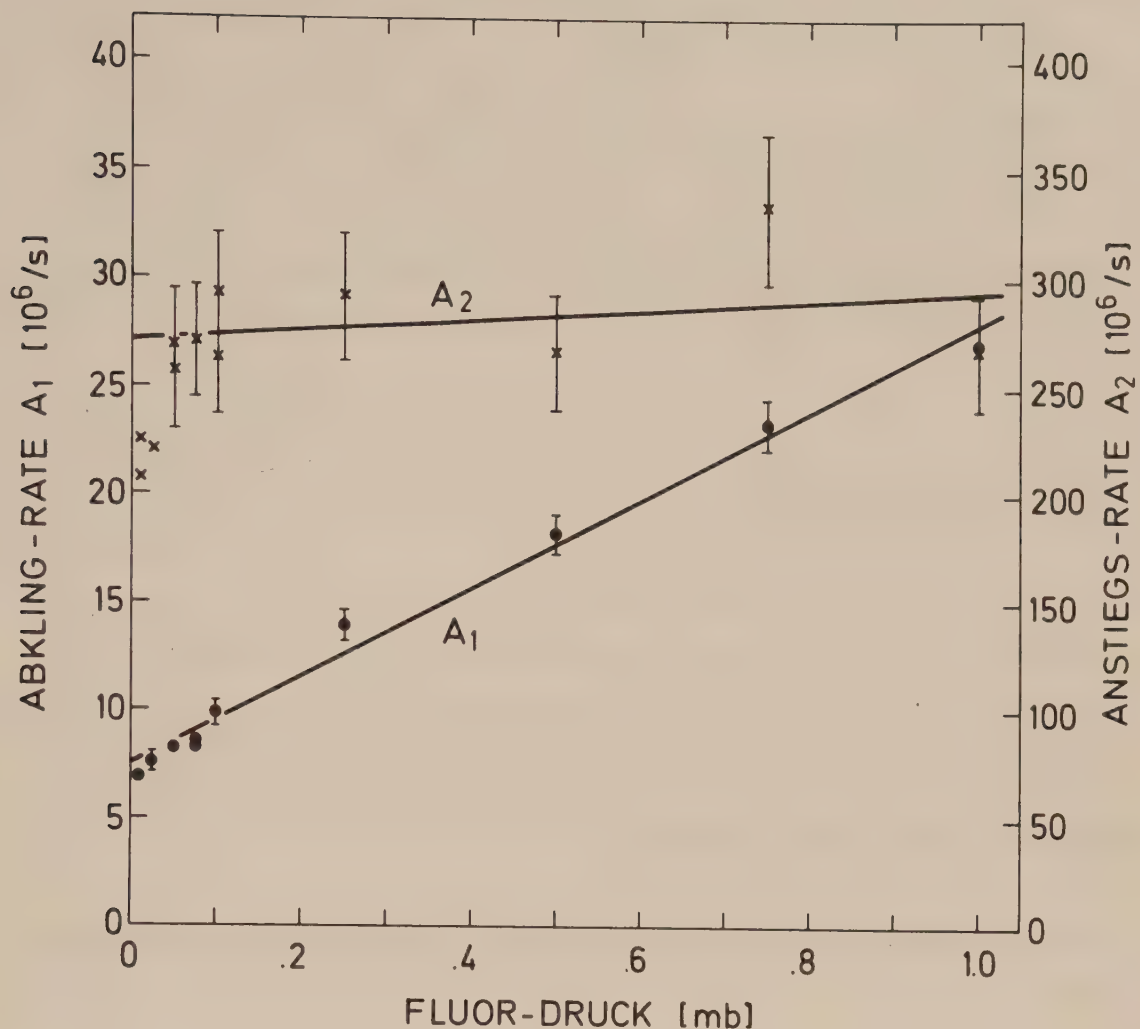


Fig. F 3: Stern-Volmer-plot der Raten a_1 und a_2 als Funktion des Fluor-Drucks ($p_{\text{He}} = 20 \text{ bar}$).

sammenhang zwischen Raten und F_2 -Dichte (Fig. F 3). Die Geraden wurden durch eine lineare Regression an die Meßpunkte angepaßt. Deren Steigungen und Achsenabschnitte liefern folgende Lebensdauern und Ratenkonstanten für das F_2 -System bei 20 bar He-Druck (vgl. Gl. (F 6)...(F 9)):

- durch Resonanzreabsorption vergrößerte effektive Lebensdauer des F^* ($2,4p$)

$$\tau_{F^*} = 134 \pm 5 \text{ ns}$$

- Ratenkonstante für die Bildung von F_2^* gemäß Gl. (F 7)
 $k_1 = 7.7 \pm 0.7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$
- Strahlungslebensdauer von F_2^* ($^3\pi_{2g}$)
 $\tau_{F_2^*} = 3.7 \pm 0.2 \text{ ns}$
- Ratenkonstante für die Desaktivierung von F_2^* durch F_2
 $k_2 = 8.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$

Der hier angegebene Wert für k_2 ist mit großen Unsicherheiten behaftet und sollte daher nur als Angabe der Größenordnung aufgefaßt werden.

An der Druckabhängigkeit von a_2 fällt im Bereich unterhalb von 0.05 mb F_2 eine deutliche Abweichung der Meßwerte von der Geraden auf. Bei diesen niedrigen F_2 -Dichten wird offensichtlich die Zeitkonstante für die vorgelagerte Reaktion (F 4) größer als die F_2^* -Lebensdauer und bestimmt dann natürlich die Pulsanstiegszeit.

Die Bildungsratekonstante k_1 läßt sich mit der Beziehung (/87/ S. 56, Gl. (16)):

$$\sigma = k_1 / \sqrt{\frac{8kT}{\pi} \cdot \frac{m_F + m_{F_2}}{m_F \cdot m_{F_2}}} = k_1 / \sqrt{\frac{12 kT}{\pi m_F}} \quad (\text{F } 31)$$

in einen äquivalenten Wirkungsquerschnitt σ für die Austauschreaktion (F 7) umrechnen. Mit der bei der Synthese des IF^* -Spektrums (Abschnitt E 2.4) erhärteten Annahme $T_{\text{Gas}} = 300 \text{ K}$ ergibt sich der Wert $\sigma = 1.1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$, was einem Wechselwirkungsradius von $r = 18.6 \text{ \AA}$ entspricht. Dieser große Wert ist sicher einer der Gründe für die besonders gute Effizienz des F_2 -Lasers im Vergleich zu den übrigen Halogen-UV-Lasern.

Mit Hilfe der hier gemessenen F_2^* -Lebensdauer und der aus dem Fluoreszenzspektrum (Fig. E 2) entnommenen Linienbreite $\Delta\lambda \approx 3 \text{ \AA}$ berechnet sich der Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission zu:

$$\sigma_{F_2^*} = \frac{\lambda^4}{8\pi c \tau \Delta\lambda} = 7.4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (\text{F } 32)$$

Für eine effiziente Extraktion der in F_2^* gespeicherten Energie durch den Laserpuls muß die Rate für stimulierte Emission größer als die spontane Zerfallsrate sein:

$$\sigma \cdot \Phi > \frac{1}{\tau} \quad (\text{F } 33)$$

Daraus ergibt sich eine erforderliche Leistungsflußdichte des Laserfeldes:

$$S = \Phi \cdot h\nu > \frac{h\nu}{\sigma\tau} = 460 \text{ kW/cm}^2 \quad (\text{F } 34)$$

Ein Labormodell eines entladungsgepumpten F_2 -TEA-Lasers (vgl. Abschnitt D 2.5) mit ca. 1 cm^2 Strahlquerschnitt und über 90 % Auskopplung lieferte typische Laserpulse von etwa 10 mJ Energie in 20 ns Pulsdauer /86/. Das entspricht einer mittleren Leistungsflußdichte von 500 kW/cm^2 in guter Übereinstimmung mit der Forderung (F 34).

F 2.3 Chlor

Die bei den Messungen der F_2^* -Fluoreszenz aufgetretenen Probleme mit einer Kinetik 2. Ordnung haben sich bei Cl_2^* innerhalb des untersuchten Parameterbereichs nicht ergeben. Der Zeitverlauf der Cl_2^* -Fluoreszenz nach Anregung einer He/ Cl_2 -Mischung ließ sich in allen Fällen sehr gut durch Gl. (F 16) darstellen (vgl. Fig. F 4).

Bei den Messungen zur Cl_2^* -Kinetik wurde die Abhängigkeit der Raten a_1 und a_2 von der Cl_2 -Dichte für eine Reihe von He-Drucken im Bereich zwischen 1 und 20 bar gemessen. Die

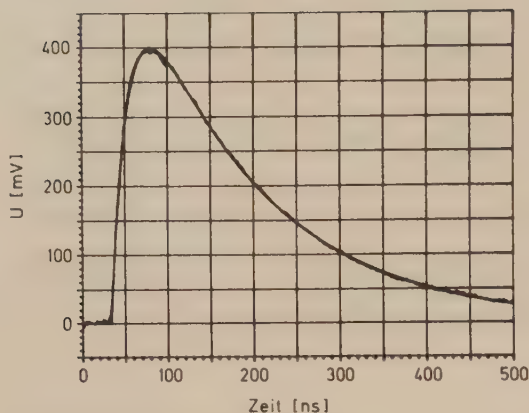


Fig. F 4:
Cl₂*-Fluoreszenzsig-
nal (1 mb Cl₂, 15 bar
He, Anregung 2 ns)
mit optimal angepaß-
tem theoretischen
Zeitverlauf nach Gl.
(F 16).

Variation der Zerfallskonstante mit der Cl₂-Konzentration ist wiederum sehr gut linear (siehe den Stern-Volmer-plot Fig. F 5).

Die aus der Geradensteigung ermittelten Ratenkonstanten k_1 für die Cl₂*-Bildungsreaktion (F 7) liegen je nach Heliumdruck zwischen $4.3 \cdot 10^{-10}$ cm³/s bei $p_{\text{He}} = 20$ bar und maximal $6.1 \cdot 10^{-10}$ cm³/s bei $p_{\text{He}} = 3.5$ bar. Die Variation die-

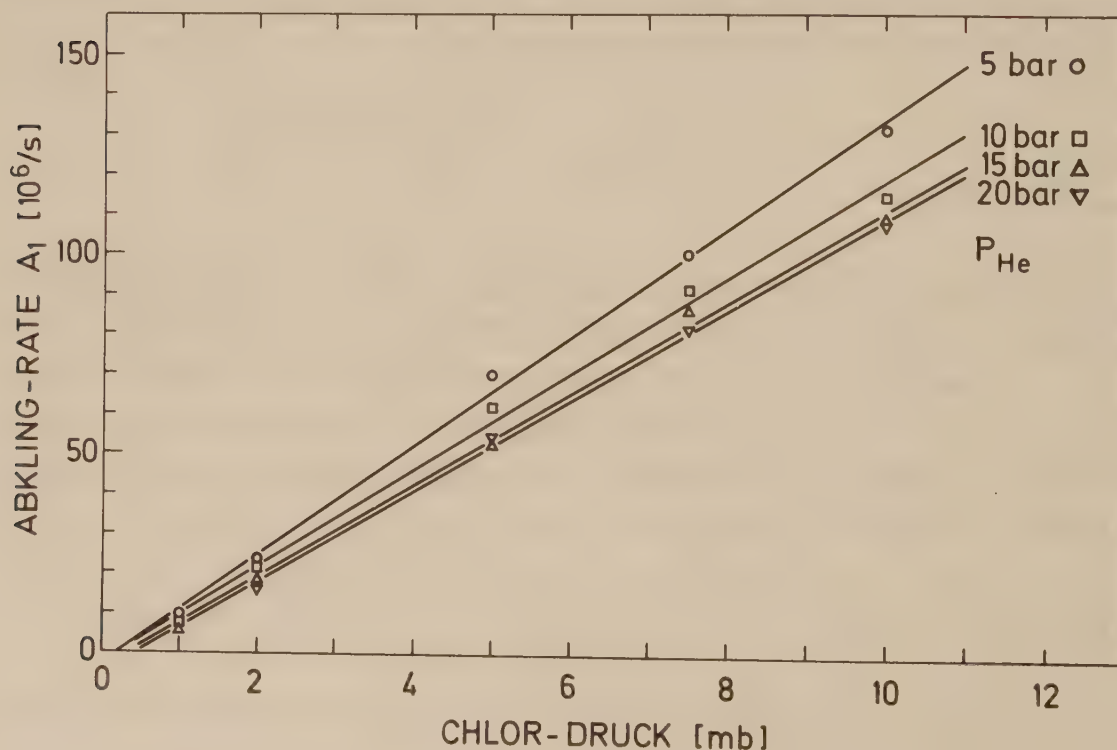


Fig. F 5: Stern-Volmer-plot der Abklingrate a_1 der Cl₂*-Fluoreszenz als Funktion des Chlor-Drucks.
(Parameter: p_{He})

ser Ratenkonstante mit dem Puffergasdruck (vgl. Fig. F 6) zeigt die für diffusionslimitierte Reaktionen typische Druckabhängigkeit /88, 89/. Dieser Effekt tritt stets bei Reaktionen mit langreichweitigem Wechselwirkungspotential der Reaktanden auf. Dazu zählen in erster Linie Ionenrekombinationen und harpooning-Reaktionen des Typs (F 1).

Daß die Achsenabschnitte des Stern-Volmer-plots (F 5) im Negativen liegen, deutet auf einen experimentellen Fehler hin. Möglicherweise war der Cl_2 -Druck durch Wandreaktionen während des Experiments tatsächlich kleiner als zum Zeitpunkt des Gaseinlasses, d.h. die Geraden müßten eigentlich etwas nach links parallelverschoben werden. Die effektive Lebensdauer der angeregten Cl^* ($4s\ 2p$, $4s\ 4p$)-Atome läßt sich daher aus dieser Messung nicht bestimmen. Sie dürfte aber wie bei F^* ebenfalls im Bereich von 100 - 200 ns liegen.

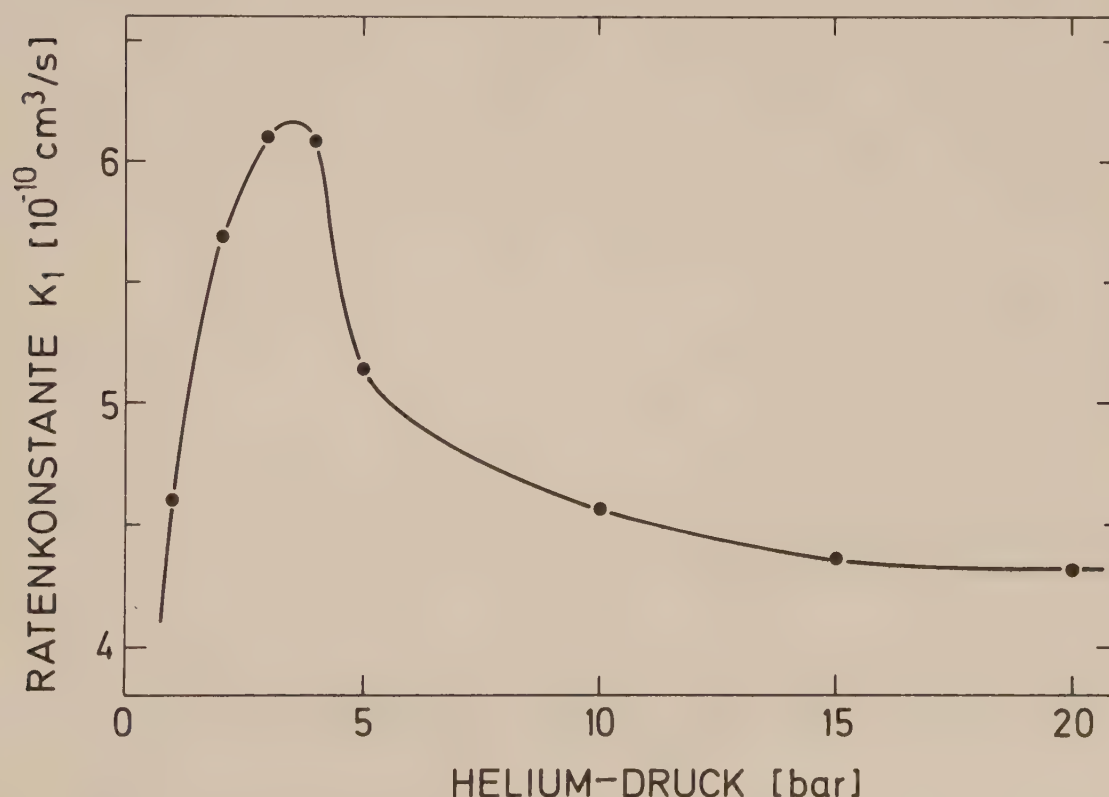


Fig. F 6: Abhängigkeit Cl_2^* -Bildungsratenkonstante k_1 vom Puffergasdruck (diffusionslimitierte Reaktion).

Die Bestimmung der Lebensdauer τ_2 von Cl_2^* ($^3\pi_{2g}$) sowie der Ratenkonstante k_2 für die Desaktivierung durch Cl_2 wurde auf zwei Arten durchgeführt. Einmal wurde dazu wie bei F_2^* die Zeitkonstante a_2 des Fluoreszenzimpulsanstiegs einer He/Cl_2 -Mischung herangezogen. Zweitens wurde reines Cl_2 in der Elektronenkanone direkt angeregt und der Abfall der prompten Fluoreszenz ausgewertet. Die Abhängigkeit der beiden auf sehr verschiedene Art gemessenen Zeitkonstanten vom Cl_2 -Druck ist in dem Stern-Volmer-plot Fig. F 7 wiedergegeben.

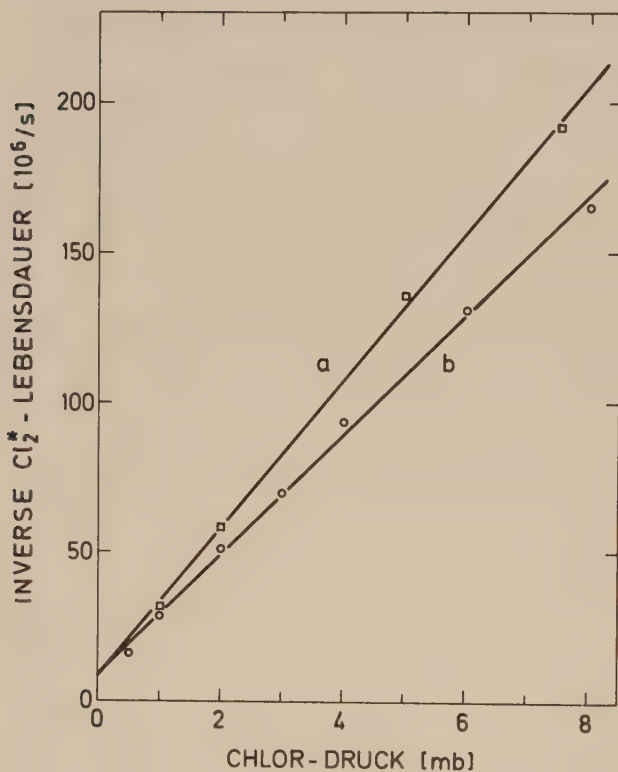


Fig. F 7:
Stern-Volmer-plot:
inverse Cl_2^* -Lebensdauer als Funktion des Cl_2 -Drucks.
(a) Anregung eines Cl_2/He -Gemisches (5 bar He);
(b) Anregung von reinem Cl_2 .

Die aus den Steigungen beider Geraden bestimmten Desaktivierungsratenkonstanten betragen:

$$k_2 = 9.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s} \text{ mit 5 bar He-Puffergas und}$$
$$k_2 = 7.6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s} \text{ bei der Anregung von reinem } \text{Cl}_2.$$

Angesichts der vielfältigen Fehlerquellen in derartigen Messungen erscheint der Unterschied vernachlässigbar.

Auffallend gut ist die Übereinstimmung der Achsenabschnitte. Die zugehörigen Strahlungslebensdauern von Cl_2^* betragen 120.4 ns bzw. 113.7 ns. Dennoch ist der mittlere Wert von $\tau_{\text{Cl}_2^*} = 117$ ns im Vergleich zu den Werten $\tau_{\text{F}_2^*} = 3.7$ ns und $\tau_{\text{I}_2^*} = 14.7$ ns (s.u.) erstaunlich hoch. Der von Black /90/ durch Photolyse von COCl_2 gemessene Wert $\tau_{\text{Cl}_2^*} = 10 \pm 1$ ns erscheint viel plausibler. Eine denkbare Erklärung für die ungewöhnlich lange Lebensdauer von über 100 ns setzt bei dem Potentialkurvenschema des Cl_2^* an. Genau betrachtet, spaltet die Potentialkurve des ionisch gebundenen oberen Laserniveaus in mehrere ineinander genestete Zustände verschiedener Symmetrie auf /22, 28/. Möglicherweise ist bei Cl_2^* der $^3\pi_{2g}$ -Zustand, aus dem der erlaubte Übergang in das $\text{A}'(^3\pi_{2u})$ -Niveau erfolgt, nicht der bei der Austauschreaktion primär besetzte Zustand, sondern wird nur langsam, z.B. durch Stöße aus einem benachbarten, nicht strahlenden Zustand bevölkert. Die gemessene Zeitkonstante $\tau = 117$ ns wäre in diesem Fall als Relaxationszeit zwischen beiden oberen Niveaus zu interpretieren. Ein derartiger Effekt müßte sich in einem Cl_2 -Laser äußerst negativ auswirken. Dies könnte u.a. zu den möglichen Ursachen für die großen Schwierigkeiten zählen, Lasertätigkeit in Cl_2 bei 258 nm zu erzielen.

F 2.4 Jod

Bei der Untersuchung der Kinetik des I_2 -Systems bestand experimentell die Möglichkeit, neben dem I_2^* -Fluoreszenzsignal (342 nm) auf einfache Weise auch den Zeitverlauf der I^* -($6s\ ^2p_{3/2}$)-Dichte direkt durch die I^* -Emission bei 206.2 nm zu verfolgen. Der Anstieg des I^* -Signals nach Anregung einer $\text{Ar}/i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ -Mischung durch den kurzen Elektronenstrahlpuls (2 ns Halbwertsbreite vgl. Fig. D 3) erfolgte dabei innerhalb von 3 - 4 ns, d.h. praktisch instantan - ein Beweis für die Richtigkeit der im Abschnitt F 1 gemachten Annahme über die Schnelligkeit der vorgelagerten Reaktionen (F 2) bis (F 5). Der Abfall der I^* -Dichte war bei allen Messungen

(d.h. über je etwa 3 Zeitkonstanten hinweg) exponentiell und verlief parallel zu dem Abfall des I_2^* -Signals. Das deutet darauf hin, daß I^* tatsächlich der Vorläufer des I_2^* und die Austauschreaktion $I^* + C_3F_7I \longrightarrow I_2^* + C_3F_7$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Entsprechende Beobachtungen werden auch von dem Ar/ I_2 -System berichtet /18/.

Bei einem Druck von 10 mb des Joddonators $RI = C_3F_7I$ wurde die Abklingrate a_1 der I^* -Emission für verschiedene Argondrucke von 1 bis 20 bar gemessen. Bei dem relativ hohen C_3F_7I -Druck kann der Term $1/\tau_1$ in Gl. (F 14) gegenüber der Rate $k_1 \cdot RI$ praktisch vernachlässigt werden, so daß die numerisch bestimmte Abklingrate a_1 , dividiert durch die C_3F_7I -Dichte, die Ratenkonstante k_1 für die Bildung des I_2^* darstellt. Deren Druckabhängigkeit (vgl. Fig. F 8) zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie es bei dem Cl_2 -System gefunden wurde (s.o.) und deutet auf eine ebenfalls diffusionslimitierte Bildungsreaktion des I_2^* hin.

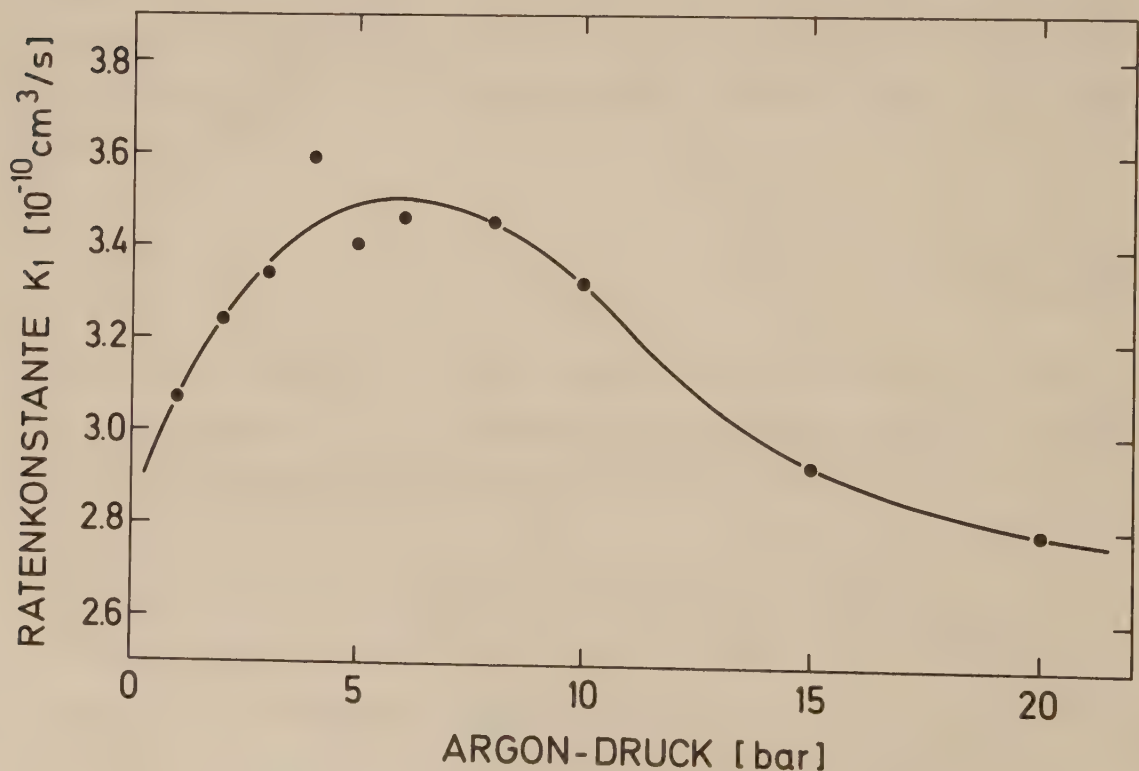


Fig. F 8: Ratenkonstante für die Reaktion von I^* mit C_3F_7I in Abhängigkeit vom Puffergasdruck (10 mb C_3F_7I).

Die Lebensdauer des I_2^* wurde nach direkter Anregung von reinem I_2 in der Elektronenkanone gemessen. Wegen des bei Zimmertemperatur niedrigen Dampfdrucks von Jod ($p_{I_2} = 0.3 \text{ mb}$), ist dabei die Desaktivierung durch I_2 vernachlässigbar klein, und die Fluoreszenzabklingdauer des 342 nm-Signals sollte die Strahlungslebensdauer des I_2^* darstellen. Der hierbei gemessene Wert von $\tau_{I_2^*} = 14.7 \pm 1.5 \text{ ns}$ ist deutlich größer als die Angaben anderer Autoren ($7.2 \pm 1 \text{ ns}$ /18/ bzw. 6.7 ns /91/), stimmt aber gut mit dem von Black et al. durch UV-Photolyse von CH_2I_2 gemessenen Wert von 12 ns überein /90/. Die Vermutung liegt nahe, daß die nach Elektronenstoßanregung von I_2 in Puffergas gemessenen Abklingdauern im 7 ns-Bereich durch superelastische Stöße mit thermischen Elektronen kürzer als die wahre Lebensdauer waren.

F 2.5 Interhalogene

Bis hierher war nur der Bildungsmechanismus des ionisch gebundenen oberen Niveaus homonuklearer Halogenmoleküle X_2^* diskutiert worden. Bei der Besetzung des entsprechenden Zustands eines heteronuklearen Halogens XY durch eine Austauschreaktion tritt eine im folgenden näher zu erläuternde Komplikation hinzu. (Dabei wird Y immer das Halogenatom mit der höheren und X dasjenige mit der niedrigeren Ionisationsenergie sein.)

Eine harpooning-Reaktion von X^* mit RY sollte anschaulich ausgedrückt so verlaufen, daß das in dem äußeren s-Orbital sitzende Elektron des X^* -Atoms bei der Annäherung an das (elektronegative) Y -Donatormolekül RY zu diesem "überspringt" und das RY -Molekül ähnlich wie bei der dissoziativen Anlagerung niederenergetischer Elektronen in das Radikal R und in Y^- spaltet, das seinerseits zusammen mit dem bei dem "Elektronensprung" entstandenen X^+ -Ion adiabatisch in den ionisch gebundenen Zustand $X^+Y^- = XY^*$ übergeht.

Nach dieser Vorstellung sollte die ebenfalls denkbare Reaktion von Y^* mit einem RX dann aber den im Zusammenhang mit dem Potentialkurvenmodell (vgl. Kap. E 2) bereits postulierten Zustand $X-Y^* = XY^{**}$ besetzen. Dieses Ergebnis folgt auch aus einer energetischen Betrachtung des Reaktionsprozesses. So läge z.B. die Anfangsenergie (vor der Vibrationsrelaxation) eines aus F^* ($E \geq 12.70$ eV) und Cl_2 ($D_0^* = 2.48$ eV) in einer Edelgas/ Cl_2 / F_2 -Mischung gebildeten ClF -Moleküls bei $12.70 - 2.48 = 10.22$ eV, d.h. um 0.61 eV über der Dissoziationsgrenze von $ClF^* = Cl^+F^-$. Ähnliche Zahlenbeispiele lassen sich auch für BrF , IF und ICl angeben. Ob ein Reaktionskanal, bei dem diese große Überschußenergie in die Translation geht, überhaupt existiert, kann letztlich nur anhand eines Potentialhyperflächenschemas des $F^*-Cl-Cl$ -Komplexes geklärt werden. Nach der oben wiedergegebenen anschaulichen Vorstellung von dem Ablauf der "harpooning"-Reaktion, ist dies jedoch unwahrscheinlich, da hierbei eine Art Zweielektronenübergang stattfinden müßte.

Nach den in Abschnitt E 2.3 zur Stabilität ionisch gebundener Zustände angestellten Überlegungen sollte das $ClF^{**} = Cl-F^+$ -Molekül aber aufgrund einer Kurvenkreuzung ca. 0.6 eV oberhalb des Potentialminimums in einen asymptotisch mit $F(2p^5 2p) + Cl^*(4s 4p)$ korrelierten, ungebundenen Zustand zerfallen. Dieses angeregte Cl^* -Atom kann dann anschließend in einer zweiten Austauschreaktion ($F 1$) mit Cl_2 bzw. F_2 die ionisch gebundenen Zustände Cl_2^* bzw. $ClF^* = Cl^+F^-$ bilden. Die Bildung von ClF^* sollte demnach auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen können. Das in Abschnitt F 1.3 formulierte Ratengleichungsmodell wäre dann nicht in dieser Form auf die Kinetik heteronuklearer Halogenmoleküle anwendbar.

Experimentelle Befunde sprechen dafür, daß die hier skizzierten Prozesse tatsächlich stattfinden. So bewirkt z.B. ein F_2 -Zusatz zu einer Rg/Cl_2 -Mischung ($Rg = He, Ne$) eine deutliche Verkürzung des Cl_2^* -Fluoreszenzimpulses, begleitet von einem Anstieg der Intensität. Eine starke Desaktivierung von Cl_2^* durch F_2 als Erklärung für die Pulsverkürzung

scheidet aufgrund dieser Intensitätssteigerung aus. Es hat vielmehr den Anschein, als werde durch den F_2 -Zusatz ein neuer Reaktionskanal für die Bildung von Cl_2^* eröffnet (s.o.). Für einen solchen Mechanismus spricht auch die Tatsache, daß bei der Anregung einer Mischung eines Edelgases mit einem Interhalogen XY überwiegend die Emission des schwereren homonuklearen X_2^* -Moleküls beobachtet wird (vgl. Abschnitt E 1.3 und /36/).

Angesichts dieser Komplikationen des Reaktionsschemas für die Anregung eines Edelgases mit zwei verschiedenen Halogendonatormolekülen erschien es als zu gewagt, ohne zusätzliche Informationen über mögliche Reaktionskanäle allein mit Hilfe der bei F_2 , Cl_2 und I_2 angewandten Verfahren (s.o.) zuverlässige Daten über die Kinetik bei der Bildung des ionisch gebundenen oberen Niveaus heteronuklearer Moleküle zu ermitteln.

F 2.6 Relaxation des unteren Laserniveaus am Beispiel des I_2 -Lasers

Am Ende dieses Kapitels über Laserkinetik soll noch mehr oder weniger qualitativ auf das Problem der Entleerung des unteren Laserniveaus eingegangen werden, das bei den gebunden-gebunden Übergängen der molekularen Halogenlaser (im Gegensatz zu Excimerenlasern) durchaus eine ernste Limitierung dieser Laser darstellen kann.

Erste Anzeichen von nicht ausreichend schneller Relaxation innerhalb des unteren Laserniveaus wurden am Br_2^* -Laser beobachtet /12/. Im Rahmen dieser Arbeit soll dieser Effekt am Beispiel des I_2^* -Lasers gezeigt werden. Fig. F 9 zeigt das Spektrum des immer auf mehreren Vibrationsbanden gleichzeitig emittierenden Lasers für eine Reihe von Ar-Puffergasdrucken.

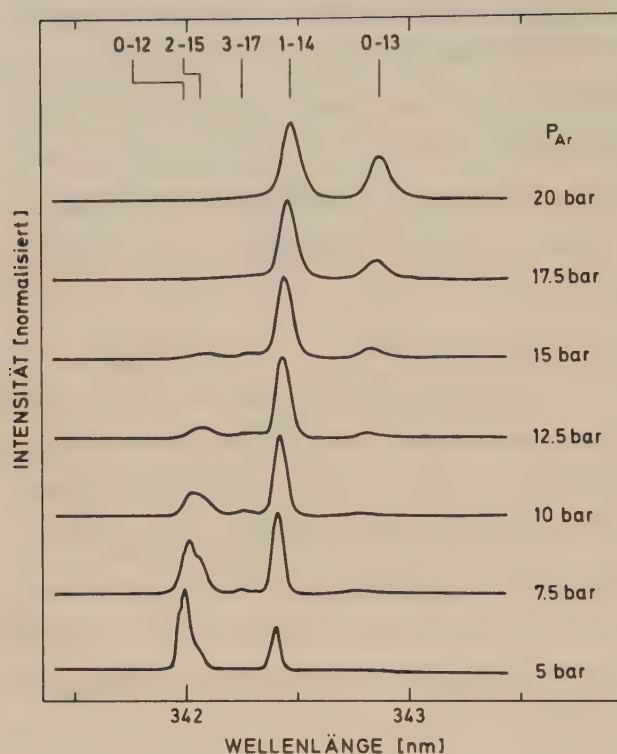


Fig. F 9:
I₂-Laserspektrum für eine Serie von Ar-Drucken. Alle Spektren sind auf gleiche Maximalintensität normalisiert (Druckabhängigkeit der Intensität vgl. Text). Die Indizierung der Banden erfolgte durch Vergleich mit den Spektren von /26/ und /32/.

Die auffallenden Veränderungen des Laserspektrums mit dem Puffergasdruck sind möglicherweise auf folgende Effekte zurückzuführen: Mit wachsendem Ar-Druck wird erstens die Vibrationsrelaxation innerhalb des oberen und unteren Laserniveaus beschleunigt. Zweitens nimmt die Pumpdichte mit dem Druck zu. Die Laserleistung steigt ebenfalls bis etwa 12 bar Argon an und fällt danach (möglicherweise durch die mit dem Ar-Druck schnell zunehmende Ar₂⁺-Absorption /92/) wieder ab (in Fig. F 9 wegen der Normalisierung nicht zu erkennen). Bei den Auswirkungen der Relaxation und des Laserfeldes auf das Spektrum lassen sich zwei wesentliche Trends erkennen:

a) Bei Drucken unter 10 bar wird die Laseremission aus den untersten vier Schwingungszuständen des oberen Laserniveaus beobachtet, während bei 20 bar die Inversion nur noch in $v' = 0$ und $v' = 1$ lokalisiert ist (Schwingungsrelaxation im oberen Laserniveau).

b) Mit zunehmender Laserleistung wächst die Besetzung in dem Schwingungszustand $v'' = 12$ des unteren Niveaus. Die Inversion ΔN_{0-12} nimmt ab, bis dieser zunächst stärkste Laserübergang schließlich ganz erlischt, während die Laseremission zunehmend auf Übergängen erfolgt, die auf höheren Schwingungsniveaus ($v'' = 14-17$) enden. Mit der über 12 bar Gasdruck weiter wachsenden Schwingungsrelaxation in beiden Laserniveaus, dabei jedoch abnehmender Laserleistung wird wieder Inversion und damit Lasertätigkeit auf den in tieferen Schwingungsniveaus ($v'' = 13,14$) endenden Übergängen beobachtet.

Unzureichende Relaxation des unteren Laserniveaus ("bottle-necking") stellt also bei dem molekularen Jodlaser ein ernstzunehmendes Problem dar. Der I_2 -Laser ist in diesem Sinne nicht homogen verbreitert. Derartige Probleme sind bei dem außerdem untersuchten F_2 -, dem ClF -, dem BrF - und dem IF -Laser nicht aufgetreten (vgl. nächstes Kapitel).

G - Laserexperimente

G 1 ClF-Laser

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Experimente ist die Demonstration von Lasertätigkeit auf den im Rahmen dieser Arbeit gefundenen $D'(^3\pi_2) \rightarrow A'(^3\pi_2)$ -Banden der Interhalogenmoleküle ClF ($\lambda = 284 \text{ nm}$), IF ($\lambda = 491 \text{ nm}$) und BrF ($\lambda = 354 \text{ nm}$). Die Auswahl der beiden erstgenannten Moleküle für ein Laserexperiment erfolgte dabei aufgrund der Tatsache, daß in diesen Fällen die mit der Chemie der dafür geeigneten Halogendonatoren zusammenhängenden Fragen der Fluoreszenzexperimente am weitesten vorgeklärt waren.

Als erster Interhalogenlaser wurde der ClF-Laser realisiert /93,94/. Nachdem die Fluoreszenzexperimente gezeigt hatten, daß ClF^* in einer elektronenstrahlangeregten He/F₂/Cl₂-Mischung in etwa der gleichen Dichte entsteht wie die Laser-moleküle F₂^{*} und Cl₂^{*}, (vgl. Abschnitt E 1.3) war es nahe-liegend, nach Lasertätigkeit auch bei ClF^* zu suchen.

Hierzu war es erforderlich, die Pumpdichte erheblich zu steigern. Der einfachste Weg dazu war ein Übergang von dem anfänglich verwendeten Helium auf Neon als Puffergas, da der spezifische Energieverlust für hochenergetische Elektronen (einige hundert keV) und damit die Pumpleistungsdichte für Neon etwa um den Faktor 4.3 größer als für Helium ist /95/. Für das verwendete FEBETRON 706-Elektronenstrahlssystem wird die Energiedeposition in 20 bar Neon auf etwa 1.6 J geschätzt. Dieser Wert ist eine Extrapolation der von Bradley et al. /96/ für ihr nahezu identisches Elektronenstrahlssystem angegebenen Zahlen. In einem ersten, auf die Beobachtung der Schwelle für den Einsatz stimulierter Emission abzielenden Experiment wurde die Pumpleistungsdichte schrittweise gesteigert durch die Variation des Puffergas-drucks einer Ne/F₂/Cl₂-Mischung mit je 10 mb F₂ und Cl₂. In dem genutzten Druckbereich (bis 20 bar) sollte der Zusammenhang zwischen Neondruck und Pumpdichte streng linear sein.

Von den Fluoreszenzexperimenten her konnte angenommen werden, daß eine Variation der Edelgasdichte die Desaktivierung des oberen Laserniveaus nicht nennenswert beeinflusst (vgl. Abschnitt E 2.3 und Kapitel F). Bei diesem Experiment wurden die Intensitäten der Emissionen von F_2^* , Cl_2^* und ClF^* bei den entsprechenden Wellenlängen 157 nm, 258 nm und 284 nm verfolgt (siehe Fig. G 1). Unterhalb eines Neon-Drucks von 3 bar waren alle drei Fluoreszenzintensitäten etwa gleich groß. Die Cl_2^* -Intensitäten nahm linear mit dem Puffergasdruck (das ist gleichbedeutend mit der Pumpdichte) zu. Die F_2^* -Intensität stieg anfänglich etwas schneller; aber ging dann oberhalb von 12 bar Neon in Sättigung. Die ClF^* -Emission dagegen wuchs drastisch mit der Pumpdichte ohne Anzeichen von Sättigung bis zum maximalen Druck von 20 bar. Dies war begleitet von einer zeitlichen Verkürzung des 284 nm-Lichtpulses, der in seiner Form von einem schnell ansteigenden und exponentiell abfallenden Fluoreszenzimpuls in einen symmetrischen Laserpuls

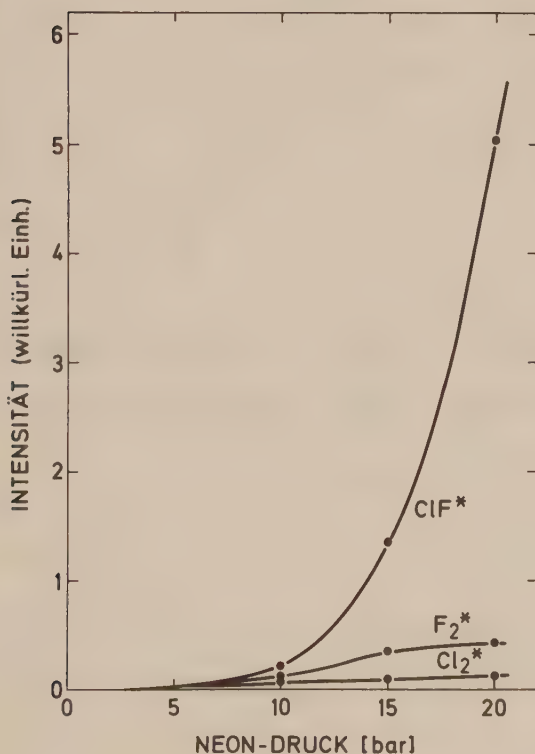


Fig. G 1:
Intensitäten der Emissionen von F_2^* , Cl_2^* und ClF^* als Funktion des Puffergasdrucks (Maß für die Pumpdichte). Schwellenverhalten der ClF^* -Emission.

mit 4 ns Halbwertsbreite übergegangen war. Darüberhinaus engte sich das Emissionsspektrum auf 3 gleichzeitig anschwingende Vibrationsbanden ein (siehe Fig. G 2). Diese drei Kriterien - Schwellenverhalten, Pulsverkürzung und spektrale Einengung - beweisen eindeutig, daß Lasertätigkeit in CLF erzielt wurde. Die bei diesem Experiment gemessenen Laserleistungen lagen im Kilowatt-Bereich.

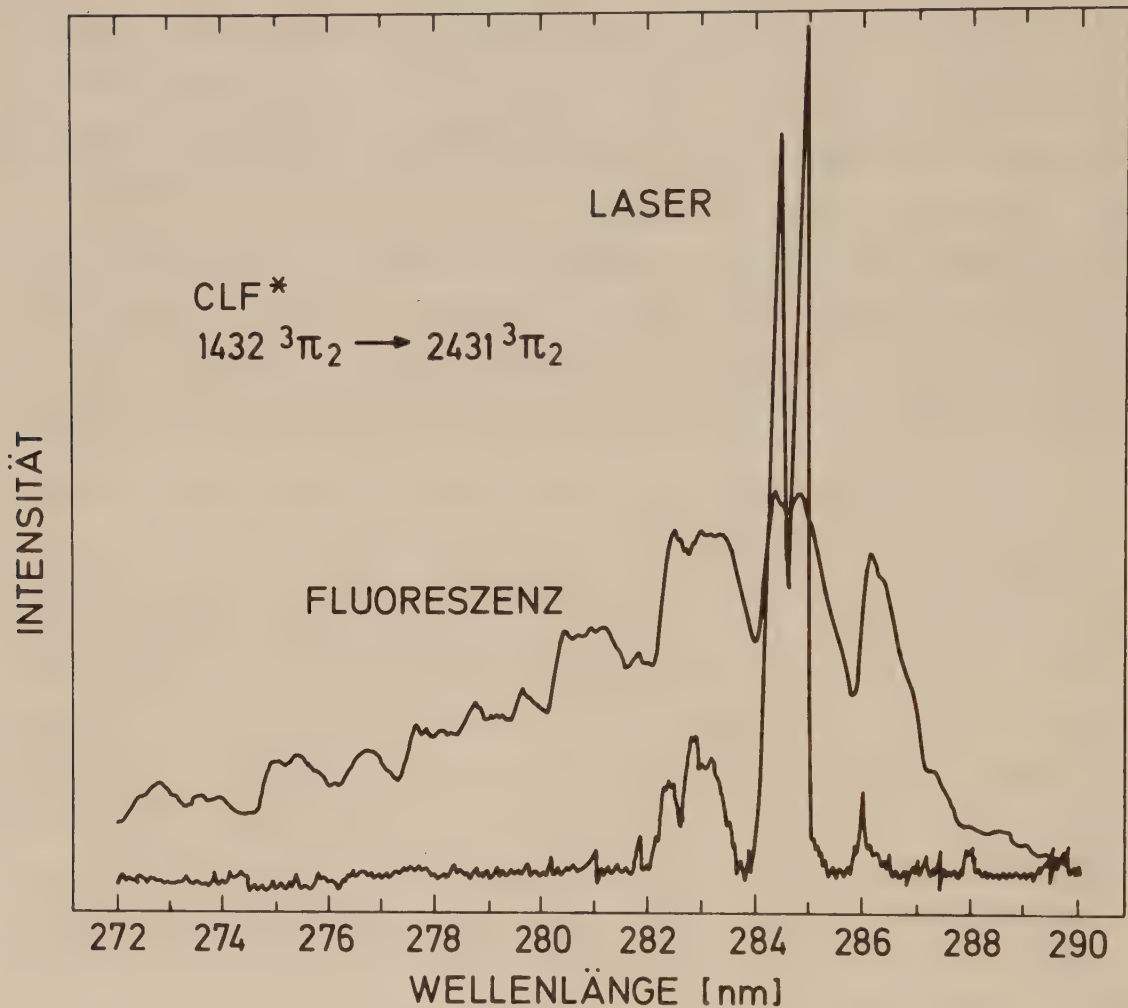


Fig. G 2: Fluoreszenz- und Laserspektrum von CLF (Densitogramme der auf Polaroid Typ 55 Film aufgenommenen Spektren).

Bei dieser allerersten Demonstration eines Interhalogenlasers waren die experimentellen Parameter keineswegs optimal. Eines der gravierendsten Probleme ist die Absorption von F_2 und Cl_2 bei der Laserwellenlänge, die bei je 10 mb Halogendruck immerhin ca. 7.5 % pro Resonatorumlauf beträgt. Es wurde daher versucht, andere nicht absorbierende Halogendonoratoren zu verwenden. HCl als Alternative zu Cl_2 ergab jedoch erheblich niedrigere Ausbeuten an ClF^* , so daß Cl_2 als Chlordonorator beibehalten wurde. F_2 ließ sich dagegen mit Erfolg durch NF_3 ersetzen. Mit einer Gasmischung aus $Ne/NF_3/Cl_2$ im Verhältnis 20 bar/10 mb/10 mb und einem verbesserten Resonator ($R_1 = 100 \%$, $R_2 = 70 \%$) wurde nur noch Lasertätigkeit auf dem Dublett zwischen 284 und 285 nm mit einem Intensitätsverhältnis von 10 : 1 zugunsten der langwelligen Linie dieses Dubletts beobachtet. Die Halbwertsbreite dieser Linie betrug 1 Å. Das deutet bereits an, daß der ClF -Laser, anders als der I_2 -Laser, homogen verbreitert sein sollte.

In einem abschließenden Experiment konnte dann schließlich noch der erfolgreiche Betrieb des ClF^* -Lasers in der in Abschnitt D 2.5 beschriebenen TEA-Entladungsanordnung demonstriert werden. Bei diesen Versuchen hat sich leider herausgestellt, daß NF_3 offensichtlich die Entladungseigenschaften negativ beeinflusst (Neigung zu Instabilitäten). Obwohl Lasertätigkeit auch in einer $He/NF_3/Cl_2$ -Mischung erzielt wurde, hat es sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, wieder F_2 als Fluorquelle zu verwenden und dafür Absorptionsverluste in der oben genannten Größenordnung in Kauf zu nehmen.

Der Resonator ($L = 80$ cm) bestand aus einem totalreflektierenden Al/MgF_2 -Planspiegel und einem ebenfalls planen Auskoppelspiegel. Hierfür wurden alternativ verwendet: Ein dielektrischer Spiegel mit 97 % Reflektivität, ein teildurchlässiger Al/MgF_2 -Spiegel mit $R_2 = 70 \%$ oder eine CaF_2 -Scheibe mit ca. 8 % Gesamtreflexionsgrad an beiden Grenzflächen. Mit einer Gasmischung aus 3 bar He und je 2 mb F_2 und Cl_2

wurden bei einer Ladespannung von 32 KV in Abhängigkeit vom Auskopplungsgrad folgende Laserenergien erzielt: 0.5 mJ ($R_2 = 97\%$), 1.5 mJ ($R_2 = 70\%$) und 0.7 mJ ($R_2 = 8\%$). Die Halbwertsbreite der Laserpulse betrug in allen Fällen 14-15 ns. Mit dem 97 %-Spiegel wurde ein langsames Abklingen des Pulses beobachtet, das vermutlich auf ein Nachschwingen des Resonators ($Q \approx 10$) zurückzuführen ist. Die mittlere Laserleistung betrug demnach maximal etwa 100 KW (bei $R_2 = 70\%$). Dem entspricht eine Leistungsflußdichte innerhalb des Resonators von ca. 0.3 MW/cm^2 . Bei allen Experimenten hat sich gezeigt, daß die Laserenergie mit wachsendem Heliumdruck ansteigt. Die technische Begrenzung war gegeben durch den in der verwendeten Laserkammer maximal möglichen Druck von etwa 3 bar. Auf dem unter diesen Bedingungen aufgenommenen

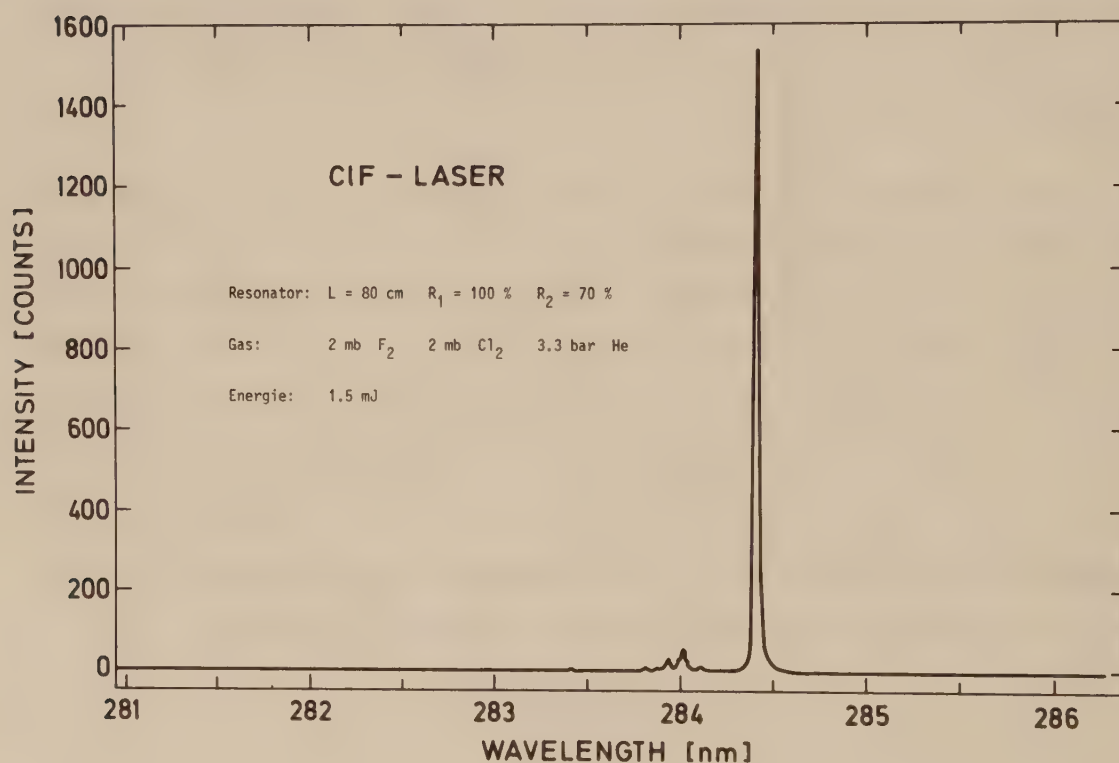


Fig. G 3: Spektrum des entladungsgepumpten ClF-Lasers
(aufgenommen in 3. Ordnung, Linienbreite $0.3 \text{ \AA}$).

Laserspektrum (Fig. G 3) ist die gesamte Laserenergie praktisch vollständig in der 284.4 nm-Linie konzentriert. Deren Halbwertsbreite betrug 0.3 Å. Dieses bei allen ClF-Laserexperimenten beobachtete Verhalten - Linieneinengung und Konzentration der Laseremission auf eine einzige Vibrationsbande mit steigender Pumpdichte - zeigt, daß der ClF-Laser homogen verbreitert ist. Daß das nicht grundsätzlich bei allen Halogenlasern der Fall ist, hat das I₂-Laserexperiment am Ende des letzten Kapitels deutlich gemacht.

G 2. IF-Laser

Die erste Demonstration von stimulierter Emission auf dem D' → A'-Übergang in IF wurde wie bei ClF ebenfalls in der Elektronenkanone durchgeführt. Hierzu wurde die Pumpdichte einer Gasmischung aus Ne (22 bar), NF₃ (15 mb) und CF₃I (15 mb) nur durch Variation der Ladespannung des Marxgenerators bei konstantem Neondruck verändert und die Auswirkung auf das Emissionsspektrum gemessen. Diese Methode zur Variation der Pumpdichte wurde gewählt, um Veränderungen des Spektrums durch die vom Gasdruck abhängige Vibrations- und Rotations-Relaxation ausschließen zu können. (Anders als bei ClF waren weniger drastische Veränderungen des Spektrums bei Annäherung an die Laserschwelle zu erwarten.) Der bei diesem Experiment verwendete Resonator bestand aus zwei Al/MgF₂-Planspiegeln mit Reflexionsgraden von ≈ 100 % bzw. 75 %.

Zwei markante Veränderungen des Spektrums wurden bei der Steigerung der Anregungsdichte beobachtet: Erstens nahm das Intensitätsverhältnis der beiden intensivsten IF*-Banden bei 491 nm und 485 nm von $I_{491}/I_{485} = 1.3$ bei rein spontaner Emission (vgl. Fig. E 11) auf maximal $I_{491}/I_{485} = 3.1$ zu. Zweitens ging parallel dazu die Halbwertsbreite der 491 nm-Bande von 16 Å auf 7.8 Å zurück. Beides ist zweifellos ein Beweis für den Einsatz stimulierter Emission.

Ein Betrieb des IF-Lasers weit oberhalb der Schwelle wurde bei einem Experiment in der TEA-Entladungsanordnung erzielt. Hierzu wurde der gleiche Aufbau wie für den entladungsgepumpten ClF-Laser benutzt. Maximale Laserleistung wurde mit einer Gaszusammensetzung aus 2.5 bar He, 2 mb NF_3 und 2 mb CF_3I erreicht. Die Pulsenergien betrugen einige hundert Mikrojoule, die Pulsdauer etwa 20 ns.

Das Laserspektrum (Fig. G 4) verglichen mit dem IF*-Fluoreszenzspektrum (Fig. E 11) zeigt auf eindrucksvolle Weise die spektrale Einengung oberhalb der Laserschwelle. Die Linienbreite beträgt 1 Å. Die gesamte Energie wird auf der 490.8 nm-Bande abgestrahlt. Wie beim ClF-Laser läßt sich

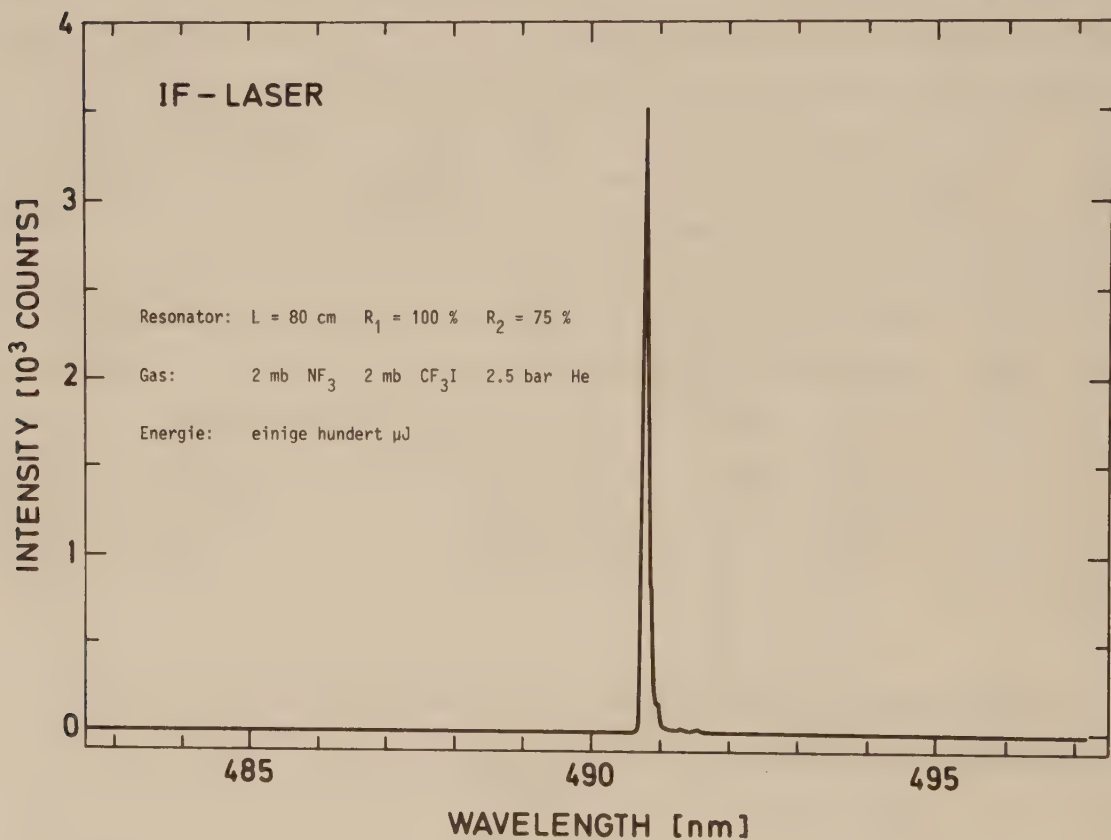


Fig. G 4: Spektrum des entladungsgepumpten IF-Lasers (aufgenommen in 1. Ordnung, Linienbreite 1 Å).

daraus auf eine ebenfalls homogene Verbreiterung des Übergangs schließen.

Diese Tatsache ist von großer Bedeutung für eine mögliche Abstimmbarkeit des IF-Lasers. Die Fluoreszenzintensität und damit auch der Verstärkungskoeffizient auf der benachbarten 485 nm-Bande ist nur etwa 25 % niedriger als auf der 491 nm-Bande (vgl. Fig. E 11). Sofern die Pumpdichte eines IF-Lasers nur um diese 25 % über der für das Anschwingen des 491 nm-Übergangs erforderlichen Schwellenpumpdichte liegt (was bei den hier beschriebenen Experimenten immer erfüllt war) ist wegen dessen homogener Verbreiterung ein Anschwingen auch auf der 485 nm-Bande möglich. Einzige Bedingung dafür ist, daß man ein Anschwingen auf dem Übergang mit der höchsten Verstärkung bei 491 nm durch entsprechende selektive Elemente innerhalb des Resonators unterdrückt, so daß die Energie bei 485 nm (oder auf einer noch kürzerwelligen Bande) extrahiert werden kann. Der IF-Laser sollte sich also ohne große Schwierigkeiten über mehrere Banden hinweg bis mindestens 473 nm abstimmen lassen.

Die Strahlqualität des entladungsgepumpten IF-Lasers war überraschend gut. Nach 5 m Strahlweg betrug die laterale Aufweitung des anfänglich etwa 5 mm breiten Laserstrahls nur ca. 2...3 mm. Das entspricht einer Winkeldivergenz von ungefähr 0.5 mrad.

Im Gegensatz zum ClF-Laser, der mit einer sich offensichtlich weitgehend regenerierenden He/F₂/Cl₂-Gasfüllung mehr als 500 Schuß lang betrieben werden konnte, war die He/NF₃/CF₃I-Gasmischung des IF-Lasers nach 15 - 20 Schuß verbraucht. Das ist mit Sicherheit auf eine chemische Zersetzung in der Entladung und nur unvollständige Rückbildung der Halogendonator-moleküle zurückzuführen. In dieser Beziehung sollte i-C₃F₇I als Jodquelle besser geeignet sein, da die Dimerisierung von i-C₃F₇-Radikalen aus sterischen Gründen behindert ist. Es ist demnach zu erwarten, daß die Rückbildung des i-C₃F₇I aus Jod und dem Iso-Perfluorpropyl-Radikal vollständiger

erfolgt als bei der Verwendung von CF_3I , dessen CF_3 -Radikal eher zur Dimerisierung zu C_2F_6 neigt. Tatsächlich war der Betrieb des IF-Lasers mit $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ als Joddonator über eine größere Zahl von Schüssen hinweg möglich. Die hiermit erzielten Pulsenergien lagen jedoch deutlich unter den mit CF_3I gemessenen Werten. Eine weitere Verbesserung des IF-Lasers kann zweifelsfrei erreicht werden, wenn es gelingt, geeignetere Halogendonatorverbindungen zu finden.

G 3 BrF-Laser

Die Diskussion der Fluoreszenzspektren (vgl. Kap. E 1) hatte ergeben, daß Bromfluorid unter den verbleibenden Interhalogenen einer der aussichtsreichsten Laserkandidaten sein sollte. Nach dem positiven Ausgang der vorstehend beschriebenen Laserexperimente an ClF und IF wurde daher auch ein entsprechendes Experiment am BrF durchgeführt. Unter Verzicht auf ausgedehnte Vorversuche mit der Elektronenkanone wurde dafür in diesem Fall von Anfang an nur die TEA-Entladungskammer verwendet.

Zunächst wurde (ohne Resonator) die Zusammensetzung des Lasergasgemisches auf maximale Intensität der BrF^* -Fluoreszenz hin optimiert. Der Vergleich der Bromdonatorverbindungen CF_3Br und BBr_3 , jeweils in Kombination mit NF_3 als Fluorquelle und Helium als Puffergas, fiel dabei eindeutig zugunsten von BBr_3 aus - im Gegensatz zu dem bei Elektronenstrahlanregung gefundenen Ergebnis (vgl. Abschnitt E 1.4). In diesem Zusammenhang muß allerdings erwähnt werden, daß das BrF^* -Fluoreszenzsignal bei all diesen Versuchen im Verlauf der ersten 100-200 Entladungen auf das 3- bis 5-fache des unmittelbar nach Einfüllen einer frischen Gasmischung gemessenen Anfangswerts anstieg. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Bildung von angeregtem Bromfluorid im wesentlichen durch eine Reaktion anderer als der zunächst eingesetzten Halogendonatoren erfolgt. Diese nicht näher identifizierten Verbindungen entstehen offensicht-

lich erst durch chemische Reaktionen innerhalb des Entladungsplasmas. Für einen solchen Prozeß könnte das äußerst reaktive BBr_3 in der Tat besser geeignet sein als das vergleichsweise inerte CF_3Br (FREON 13B1). Bei allen Versuchen stellte die BrF^* -Fluoreszenz im Bereich um 354 nm die stärkste Emission dar. Daneben wurde außerdem die von dem entsprechenden Übergang in Br_2 herrührende Fluoreszenz bei 292 nm mit etwa um den Faktor 5 geringerer Intensität beobachtet.

Unter Verzicht auf eine genauere Untersuchung der zweifellos interessanten Fragen nach der Bildung von BrF^* wurde nach diesen Vorversuchen das eigentliche Laserexperiment durchgeführt. Hierzu wurde wieder ein aus Al/MgF_2 -Planspiegeln bestehender Resonator mit Reflexionsgraden von $\approx 100\%$ bzw. $\approx 70\%$ aufgebaut. Mit dieser Anordnung konnte Lasertätigkeit auf der intensivsten Bande des $\text{D}' \longrightarrow \text{A}'$ -Übergangs von BrF bei 354.49 ± 0.05 nm erzielt werden. Daneben wurde Laseremission noch auf einer um den Faktor 3 schwächeren Satellitenlinie bei 354.18 ± 0.05 nm beobachtet. Bei einer anfänglichen Gaszusammensetzung aus 1 mb BBr_3 , 1 mb NF_3 und 2.7 bar He erreichte der BrF -Laser nach 50-60 Entladungen die Schwelle und konnte danach etwa 200 Schuß lang mit dieser Gasfüllung betrieben werden.

Durch den versuchsweisen Einsatz von HBr als Bromdonator konnte die Ausgangsleistung des BrF -Lasers sofort um etwa eine Größenordnung gesteigert werden. Auch in diesem Fall setzte die Lasertätigkeit erst später (nach etwa 30 Entladungen) ein. Das Spektrum dieses mit je 2 mb HBr und NF_3 sowie 2.7 bar He betriebenen Lasers zeigt Fig. G 5. Die Linienbreite, korrigiert um die Auflösung des Spektrographen, beträgt ca. 1 Å. Das Intensitätsverhältnis zwischen der 354.49 nm-Linie, in der praktisch die gesamte Energie konzentriert ist, und ihrem Satelliten (vermutlich ein anderer Rotationszweig der gleichen Vibrationsbande) ist dabei auf über 10:1 angewachsen. Demnach ist der $\text{D}' \longrightarrow \text{A}'$ -Laserübergang auch bei BrF weitgehend homogen verbreitert.

Die Dauer der Pulse betrug 10 ns, deren Energie bis 0.5 mJ.
Die laterale Strahldivergenz lag bei etwa 1 mrad.

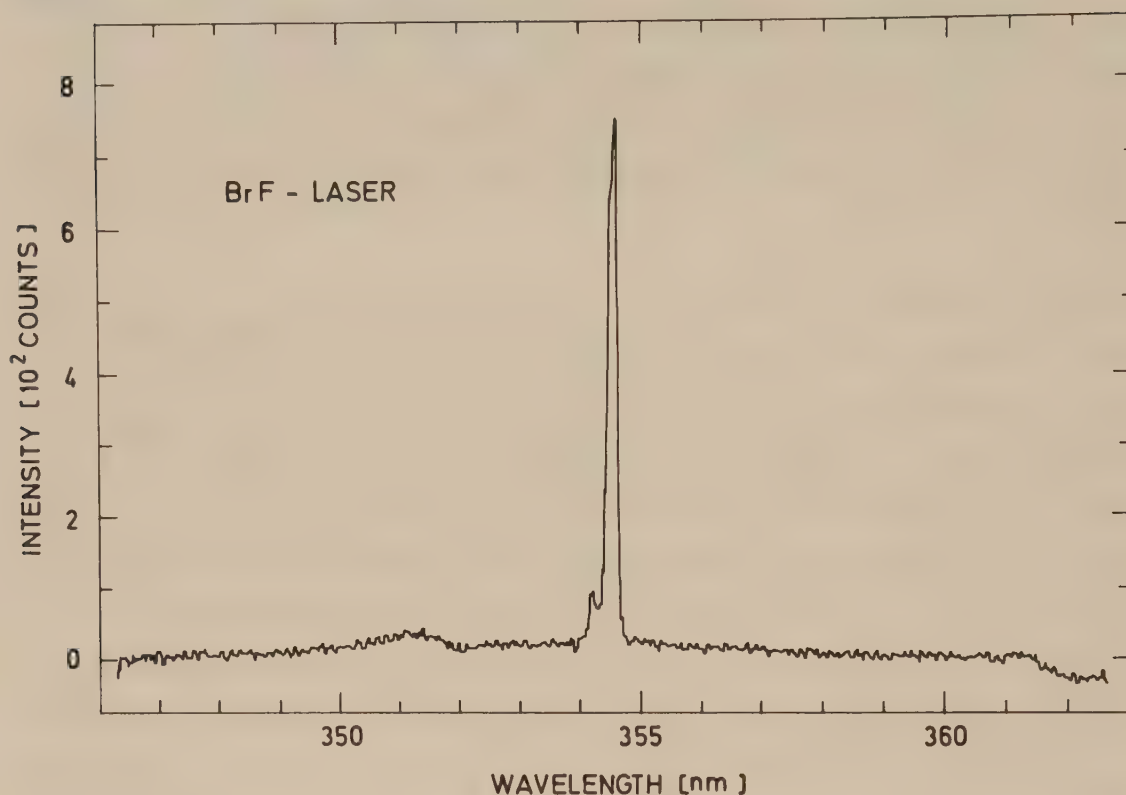


Fig. G 5: Spektrum des entladungsgepumpten BrF-Lasers (aufgenommen in 1. Ordnung, Linienbreite 1 Å).

Das Hauptziel des hier beschriebenen Experiments, die Demonstration von Lasertätigkeit auf dem $D' \rightarrow A'$ -Übergang auch in Bromfluorid, ist damit erreicht worden. Darüberhinaus gilt es jetzt im Hinblick auf eine Verbesserung des BrF-Lasers, die Frage nach besser geeigneten Halogendonatoren zu klären.

H - Schlußbemerkung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zu leisten zu einem besseren Verständnis der Probleme molekularer Halogenlaser, der bisher noch am wenigsten untersuchten Klasse zweiatomiger UV-Lasermoleküle. Neuland wurde dabei mit den Untersuchungen an heteronuklearen Halogenmolekülen betreten. Im einzelnen wurden Fragen zur Spektroskopie und Kinetik dieser Moleküle bearbeitet. Basierend auf diesen Arbeiten konnte anschließend auch erstmalig Lasertätigkeit bei Interhalogenmolekülen (ClF, BrF und IF) demonstriert werden.

Ergebnis der spektroskopischen Untersuchungen war ein qualitatives Bild von der Struktur der an dem Laserübergang beteiligten Zustände aller zweiatomigen Halogenmoleküle. Diese Arbeiten wurden unterstützt durch die Entwicklung eines semiklassischen Molekülmodells zur Beschreibung der bislang spektroskopisch nicht bekannten, ionisch gebundenen oberen Laserniveaus. Dieses Modell liefert für alle Halogene und Interhalogene gut mit dem Experiment übereinstimmende Vorhersagen der Emissionswellenlängen. Im Fall des Jodmonofluoridmoleküls, bei dem die Verhältnisse am übersichtlichsten sind, gelang damit sogar eine das Experiment sehr gut reproduzierende Synthese des Fluoreszenzspektrums. Eine Weiterführung dieser Arbeiten mit den Mitteln der hochauflösenden Spektroskopie sollte auf einfache Weise die Bestimmung der Molekülkonstanten und Potentiale der an dem Laserübergang beteiligten Zustände erlauben. Durch den Nachweis einer weitgehend selektiven Bevölkering des ionisch gebundenen oberen $D' \ ^3\pi_{2(u)}$ -Niveaus, von dem aus erlaubte Übergänge nur in den kovalenten $A' \ ^3\pi_{2(g)}$ -Zustand führen, ist erstmalig ein experimenteller Zugang zur Spektroskopie dieser beiden bisher nicht untersuchten Molekülzustände zweiatomiger Halogene geschaffen worden.

Das wesentliche Ergebnis der kinetischen Untersuchungen ist die Identifizierung der Austauschreaktion $X^* + RY \longrightarrow XY^* + R$

(X,Y = Halogenatome, R = Rest) als dominanten Pumpmechanismus, der zu einer selektiven Bevölkung des oberen Laserniveaus führt. Das in diesem Zusammenhang formulierte reaktionskinetische Schema elektrisch gepumpter Halogenlaser stellt eine erste Näherung dar und bedarf, wie bereits erwähnt, insbesondere bei der Beschreibung der zur Anregung heteronuklearer Moleküle ($X \neq Y$) beitragenden Prozesse einer weiteren Verfeinerung. Für die homonuklearen Lasersysteme F_2 , Cl_2 und I_2 konnten mit Hilfe dieses Modells eine Reihe wichtiger kinetischer Parameter ermittelt werden.

Abschließend konnte in Laserexperimenten an den Heteronuklearen ClF , BrF und IF die Möglichkeit demonstriert werden, das Konzept eines ionisch zu kovalenten Laserübergangs von den homonuklearen Halogenen auch auf die Klasse der Interhalogenmoleküle zu übertragen. Bei dem jetzigen Kenntnisstand sind keine offensichtlichen Gründe zu erkennen, die Lasertätigkeit auf den in Fluoreszenz beobachteten $D' \longrightarrow A'$ -Übergängen auch der verbleibenden, weniger eingehend untersuchten Interhalogene prinzipiell ausschließen. Sofern geeignete Halogendonatoren gefunden werden, die das gewünschte Interhalogenmolekül im elektronisch angeregten Zustand mit guter Ausbeute bilden und keine Grundzustandsabsorption bei der Laserwellenlänge zeigen, sollte es möglich sein, auch bei diesen Molekülen Lasertätigkeit zu erzielen. Die einzigen, nicht von vornherein auszuschließenden Limitierungen sind erstens eine Absorption der Laserwellenlänge durch das obere Laserniveau und zweitens eine unzureichende Relaxation des unteren Laserniveaus, die z.B. durch Übereinstimmung der Gleichgewichtskernabstände in beiden Laserniveaus verursacht werden kann.

Sicherlich werden molekulare Halogenlaser nie die Bedeutung der Edelgashalogenid-Excimerenlaser erlangen. Dennoch hat der F_2 -Laser in seiner entladungsgepumpten Version bereits seine Anwendungen im Labormaßstab gefunden und wird kommer-

ziell angeboten. Mit den im Rahmen dieser Arbeit entdeckten Lasermolekülen sollte zunächst einmal die prinzipielle Möglichkeit demonstriert werden, auch Interhalogenlaser zu realisieren. Es steht außer Zweifel, daß diese Laser jetzt einer weiteren Optimierung insbesondere bei der Chemie der Halogendonatoren bedürfen. Aus den Verbesserungen, die am ClF-Laser bereits im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen werden konnten, darf geschlossen werden, daß sich Interhalogenlaser in Zukunft wahrscheinlich auch in kommerziell erhältlichen entladungsgepumpten Multigaslasersystemen werden betreiben lassen. Sie könnten damit durchaus ein nützliches Hilfsmittel z. B. bei der UV-Photochemie werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ N.G. Basov, V.A. Danilychev, Y.M. Popov
Soviet J. Quant. El. 1, 18 (1971).
- /2/ H.A. Koehler, L.J. Ferderber, D.L. Redhead,
P.J. Ebert
Appl. Phys. Lett. 21, 198 (1972).
- /3/ P.W. Hoff, J.C. Swingle, C.K. Rhodes
Appl. Phys. Lett. 23, 245 (1973).
- /4/ W.M. Hughes, J. Shannon, R. Hunter
Appl. Phys. Lett. 24, 488 (1974).
- /5/ J.E. Velazco, D.W. Setser
J. Chem. Phys. 62, 1990 (1975).
- /6/ J.J. Ewing, C.A. Brau
Phys. Rev. A 12, 129 (1975).
- /7/ E.R. Ault, R.S. Bradford, Jr., M.L. Bhaumik
Appl. Phys. Lett. 27, 413 (1975).
- /8/ J.J. Ewing, C.A. Brau
Appl. Phys. Lett. 27, 350 (1975).
- /9/ S.K. Searles, G.A. Hart
Appl. Phys. Lett. 27, 243 (1975).
- /10/ G.C. Tisone, A.K. Hays, J.M. Hoffman
Opt. Commun. 15, 188 (1975).
- /11/ J.J. Ewing, C.A. Brau
Appl. Phys. Lett. 27, 557 (1975).

- /12/ J.R. Murray, J.C. Swingle, C.E. Turner, Jr.,
Appl. Phys. Lett. 28, 530 (1976).
- /13/ J.J. Ewing, J.H. Jacob, J.A. Mangano, H.A. Brown
Appl. Phys. Lett. 28, 656 (1976).
- /14/ J.K. Rice, A.K. Hays, J.R. Woodworth
Appl. Phys. Lett. 31, 31 (1977).
- /15/ A.K. Hays
Opt. Commun. 28, 209 (1979).
- /16/ H. Pummer, K. Hohla, M. Diegelmann, J.P. Reilly
Opt. Commun. 28, 104 (1979).
- /17/ L.D. Mikheev, A.P. Shirokikh, A.V. Startsev, V.S. Zuev
Opt. Commun. 26, 237 (1978).
- /18/ M.V. McCusker, D.C. Lorents, D.L. Huestis, R.M. Hill
H.H. Nakano, J.A. Margevicius
New Electronic-Transition Laser Systems, Part I
Techn. Rpt. No. 4 A, SRI MP76-46, Stanford Res.
Inst. (1976), ARPA Order No. 1180.
- /19/ M.V. McCusker
in "Excimer Lasers",
Topics in Applied Physics Vol. 30,
C.K. Rhodes ed.,
Springer 1979, pp. 67
- /20/ J.B. Tellinghuisen
Chem. Phys. Lett. 29, 359 (1974).
- /21/ K. Wieland, J.B. Tellinghuisen, A. Nobs
J. Mol. Spectr. 41, 69 (1972).
- /22/ R.S. Mulliken
J. Chem. Phys. 55, 228 (1971).

- /23/ A.G. Briggs, R.G.W. Norrish
Proc. Roy. Soc. A 276, 51 (1963).
- /24/ Kermit, Cookie-Monster, Ernie & Bert
private Mitteilung
- /25/ J.B. Tellinghuisen
in "High Power Lasers and Applications"
Springer Series in Optical Sciences
K.L. Kompa, H. Walther, eds.,
Springer 1978, pp. 110.
- /26/ J.B. Tellinghuisen
Chem. Phys. Lett. 49, 485 (1977).
- /27/ A. Hazi, T.N. Rescigno
private Mitteilung
- /28/ R.L. Jaffe
private Mitteilung
- /29/ S. Peyerimhoff
private Mitteilung
- /30/ C.H. Chen, M.G. Payne
Appl. Phys. Lett. 28, 219 (1976).
- /31/ M.V. McCusker, R.M. Hill, D.L. Huestis,
D.C. Lorents, R.A. Gutcheck, H.H. Nakano
Appl. Phys. Lett. 27, 363 (1975).
- /32/ R.S. Bradford, Jr., E.R. Ault, M.L. Bhaumik
Appl. Phys. Lett. 27, 546 (1975).
- /33/ A.K. Hays, J.M. Hoffman, G.C. Tisone
Chem. Phys. Lett. 39, 353 (1976).

- /34/ R. Cooper, F. Grieser, M.C. Sauer, Jr.,
J. Phys. Chem. 80, 2138 (1976).
- /35/ L.A. Gundel, D.W. Setser, M.A.A. Clyne,
J.A. Coxon, W. Nip
J. Chem. Phys. 64, 4390 (1976).
- /36/ D.L. Huestis, R.M. Hill, D.J. Eckström,
M.V. McCusker, D.C. Lorents, H.H. Nakano,
B.E. Perry, J.A. Margevicius, N.E. Schlotter
New Electronic Transition Laser Systems
Techn. Rpt. No. 1, SRI MP78-07, Stanford Res.
Inst. (1978), ARPA Order No. 3323.
- /37/ J.R. Woodworth, J.K. Rice
J. Chem. Phys. 69, 2500 (1978).
- /38/ H. Okabe, A.H. Laufer, J.J. Ball
J. Chem. Phys. 55, 373 (1971).
- /39/ PLF-Jahresbericht 1979
- /40/ Dr. E. Jacob
MAN München, Abt. Neue Technologie ENT,
D-8000 München
- /41/ E.C.Y. Inn
Spectrochim. Acta 7, 65 (1955).
- /42/ G. Beck
Rev. Sci. Instr. 47, 537 (1976).
- /43/ A.J. Kearsley, A.J. Andrews, C.E. Webb
Opt. Commun. 31, 181 (1979).
- /44/ G.V. Shlyapnikov, I.P. Shmatov
Opt. Spectrosc. 45, 274 (1979).

- /45/ D.C. Cartwright, P.J. Hay
J. Chem. Phys. 70, 3191 (1979).
- /46/ L. Stein
in "Halogen Chemistry", Vol. 1,
V. Gutmann, ed.,
Academic Press 1967, pp. 133
- /47/ D. Pilipovitch, C.B. Lindahl, C.J. Schack,
R.D. Wilson, K.O. Christe
Inorg. Chem. 11, 2189 (1972).
- /48/ D.J. Seery, D. Britton
J. Phys. Chem. 68, 2263 (1964).
- /49/ R.K. Steunenbergh, R.C. Vogel
J. Am. Chem. Soc. 78, 901 (1956)
- /50/ G.E. Gibson, N.S. Bayliss
Phys. Rev. 44, 188 (1933).
- /51/ J.C. Swingle
private Mitteilung
- /52/ B. Rosen, ed.
Données Spectroscopiques relatives aux
Molécules Diatomiques
Pergamon Press 1970.
- /53/ R.D. Verma
Proc. Indian Acad. Sci. 48 A, 197 (1958).
- /54/ A. Elliot
Proc. Roy. Soc. A 174, 273 (1940).
- /55/ K. Wieland, J. Waser
Phys. Rev. 85, 385 (1952).

- /56/ P. Venkateswarlu
Phys. Rev. 81, 821 (1951).
- /57/ K.P. Huber, G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure
IV. Constants of Diatomic Molecules
Van Nostrand Reinhold Company 1979.
- /58/ S.N. Suchard, ed.
Spectroscopic Data, Vol. I, Heteronuclear
Diatomic Molecules
IFI/Plenum, New York, 1975.
- /59/ M.S. Child, R.B. Bernstein
J. Chem. Phys. 59, 5916 (1973).
- /60/ M. Born, J.E. Mayer
Z. Physik 75, 1 (1932).
- /61/ A.A. Abrahmson
Phys. Rev. 178, 76 (1969).
- /62/ E.S. Rittner
J. Chem. Phys. 19, 1030 (1951).
- /63/ P. Brumer, M. Karplus
J. Chem. Phys. 58, 3903 (1973).
- /64/ A.A. Abrahamson, R.D. Hatcher, G.H. Vineyard
Phys. Rev. 121, 159 (1961).
- /65/ J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird
Molecular Theory of Gases and Liquids
John Wiley & Sons, New York 1954.
- /66/ A.A. Abrahamson
Phys. Rev. A 133, 990 (1964).

- /67/ C.E. Moore
Atomic Energy Levels, Vol. 1
NSRDS - NBS 35, National Bureau of Standards
Washington 1971.
- /68/ H. Hotop, W.C. Lineberger
J. Chem. Phys. Ref. Data 4, 539 (1975).
- /69/ I.N. Levine
Molecular Spectroscopy
Wiley Interscience 1975
- /70/ V.E. Bondybey, C. Fletcher
J. Chem. Phys. 64, 3615 (1976).
- /71/ J.A. Coxon
J. Mol. Spectr. 41, 566 (1972).
- /72/ J.A. Coxon
in "Molecular Spectroscopy", Vol. 1
Specialist Periodical Reports, pp. 177
The Chemical Society, London 1973.
- /73/ P.H. Brodersen, J.E. Sicre
Zeitschr. für Physik 141, 515 (1955).
- /74/ L.E. Selin
Arkiv för Fysik 21, 479 (1962).
- /75/ J.W. Birks, S.D. Gabelnick, H.S. Johnston
J. Mol. Spectr. 57, 23 (1975).
- /76/ A.C. Allison
Computer Phys. Commun. 1, 21 (1969).

- /77/ G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure
I. Spectra of Diatomic Molecules
Van Nostrand, New York, 1980.
- /78/ A. Einstein
Physik. Zeitschr. 18, 121 (1917).
- /79/ D.L. Huestis, R.M. Hill, H.H. Nakano,
D.C. Lorents
J. Chem. Phys. 69, 5133 (1979).
- /80/ M.A. Kovacs, C.J. Ultee
Appl. Phys. Lett. 17, 39 (1970).
- /81/ I.J. Bigio, R.F. Begley
Appl. Phys. Lett. 28, 263 (1976).
- /82/ L.O. Hocker, T.B. Phi
Appl. Phys. Lett. 29, 493 (1976).
- /83/ J. Tellinghuisen, P.C. Tellinghuisen,
G.C. Tisone, J.M. Hoffman, A.K. Hays
J. Chem. Phys. 68, 5177 (1978).
- /84/ P.C. Tellinghuisen, J. Tellinghuisen
J.A. Coxon, J.E. Velazco, D.W. Setser
J. Chem. Phys. 68, 5187 (1978).
- /85/ J.R. Woodworth, J.K. Rice
IEEE QE-15, 88 D (1979).
- /86/ H.P. Grieneisen, K. Hohla, J. Krasinski,
H. Pummer
Verhandl. DPG (VI) 15, 612 (1980).

- /87/ K. Laidler
Reaktionskinetik I
BI-Hochschultaschenbuch Nr. 290
- /88/ M.R. Flannery, T.P. Yang
Appl. Phys. Lett. 32, 327 (1978).
- /89/ M.R. Flannery, T.P. Yang
Appl. Phys. Lett. 33, 574 (1978).
- /90/ G. Black
Research on High Energy Storage for Laser
Amplifiers
Final Rpt., SRI MP76-107
Stanford Res. Inst. (1976).
- /91/ M.C. Sauer, W.A. Mulac, R. Cooper, F. Grieser
J. Chem. Phys. 64, 4587 (1976).
- /92/ W.R. Wadt, D.C. Cartwright, J.S. Cohen
Appl. Phys. Lett. 31, 672 (1977).
- /93/ M. Diegelmann, K. Hohla, K.L. Kompa
Opt. Commun. 29, 334 (1979).
- /94/ M. Diegelmann, K. Hohla, K.L. Kompa
IEEE QE-15, 60 D (1979).
- /95/ M.J. Berger, S.M. Seltzer
Tables of Energy - Losses and Ranges of
Electronics and Positions
NASA-Report No. SP-3012 (1964).
- /96/ D.J. Bradley, D.R. Hull, M.H. R. Hutchinson,
M.W. McGeoch
Opt. Commun. 14, 1 (1975).

Ich möchte allen danken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere

- Herrn Prof. K. L. Kompa und Herrn Prof. H. Walther für ihr förderndes Interesse
- Herrn Dr. K. Hohla für eine thematische Anregung
- Herrn Prof. H. P. Grieneisen und Herrn Dr. J. Krasinski für die Zusammenarbeit bei den TEA-Laserexperimenten sowie Herrn Dr. F. Rebentrost für seine theoretische Unterstützung
- den Herren H. Bauer, M. Fischer und W. Pätzok für ihre technische Hilfe
- und last but not least Frl. Gaby Kreitmayer und Frl. G. Herold für ihren ausdauernden Einsatz bei der Fertigstellung des Manuskripts - auch an Wochenenden und Feiertagen.

Lebenslauf

Name: Michael Diegelmann
Geburtsdatum: 8. Juli 1951
Geburtsort: Frankfurt/Main
Eltern: Alexander Diegelmann
Ilse Diegelmann geb. Lehnigk

Ausbildung

1958 - 1962	Volksschule in Langen b. Frankfurt
1962 - 1970	Gymnasium in Langen b. Frankfurt
Juni 1970	Abitur
1970 - 1976	Physikstudium an der Technischen Hochschule Darmstadt
Januar 1973	Diplom-Vorprüfung in Physik (Auszeichnung)
1975 - 1976	Diplomarbeit am I. Physikalischen Institut bei Prof. Dr. H. Pagnia: Untersuchungen der Admittanz-Hysterese von InSb-MOS-Strukturen
Juli 1976	Diplom-Hauptprüfung in Physik (Auszeichnung)
1976 - 1979	Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft, Projektgruppe für Laserforschung, Garching
ab Nov. 1979	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Projekt- gruppe für Laserforschung, Garching

